

第一章 晶体几何基础

1-1 解释概念:

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。

空间点阵: 概括地表示晶体结构中等同点排列规律的几何图形。

结点: 空间点阵中的点称为结点。

晶体: 内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。

对称: 物体相同部分作有规律的重复。

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)的集合为 对称型, 也称点群。

晶类: 将对称型相同的晶体归为一类, 称为晶类。

晶体定向: 为了用数字表示晶体中点、线、面的相对位置, 在晶体中引入一个坐标系统的过程。

空间群: 是指一个晶体结构中所有对称要素的集合。

布拉菲格子: 是指法国学者 A. 布拉菲根据晶体结构的最高点群和平移群对称及空间格子的平行六面体原则, 将所有晶体结构的空间点阵划分成 14 种类型的空间格子。

晶胞: 能够反应晶体结构特征的最小单位。

晶胞参数: 表示晶胞的形状和大小的 6 个参数 (a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ)。

1-2 晶体结构的两个基本特征是什么? 哪种几何图形可表示晶体的基本特征?

解答: (1)晶体结构的基本特征:

① 晶体是内部质点在三维空间作周期性重复排列的固体。

② 晶体的内部质点呈对称分布, 即晶体具有对称性。

(2)14 种布拉菲格子的平行六面体单位格子可以表示晶体的基本特征。

1-3 晶体中有哪些对称要素, 用国际符号表示。

解答: 对称面— m , 对称中心— i , n 次对称轴— C_n , n 次旋转反伸轴— S_n

螺旋轴— ns , 滑移面— a 、 b 、 c 、 d

1-5 一个四方晶系的晶面, 其上的截距分别为 $3a$ 、 $4a$ 、 $6c$, 求该晶面的晶面指数。

解答: 在 X 、 Y 、 Z 轴上的截距系数: 3 、 4 、 6 。

截距系数的倒数比为: $1/3:1/4:1/6=4:3:2$

晶面指数为: (432)

补充: 晶体的基本性质是什么? 与其内部结构有什么关系?

解答: ①**自限性:** 晶体的多面体形态是其格子构造在外形上的反映。

②**均一性和异向性:** 均一性是由于内部质点周期性重复排列, 晶体中的任何一部分在结构上是相同的。异向性是由于同一晶体中的不同方向上, 质点排列一般是不同的, 因而表现出不同的性质。

③**对称性:** 是由于晶体内部质点排列的对称。

④**最小内能和最大稳定性:** 在相同的热力学条件下, 较之同种化学成分的气体、液体及非晶质体, 晶体的内能最小。这是规则排列质点间的引力和斥力达到平衡的原因。

晶体的稳定性是指对于化学组成相同, 但处于不同物态下的物体而言, 晶体最为稳定。自然界的非晶质体自发向晶体转变, 但晶体不可能自发地转变为其他物态。

第二章 晶体化学基础

2-1 名词解释: 配位数与配位体, 同质多晶与多晶转变, 位移性转变与重建性转变, 晶体场理论与配位场理论。

答: 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。

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，从一种变体转变成另一种变体的现象。

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。

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。

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。

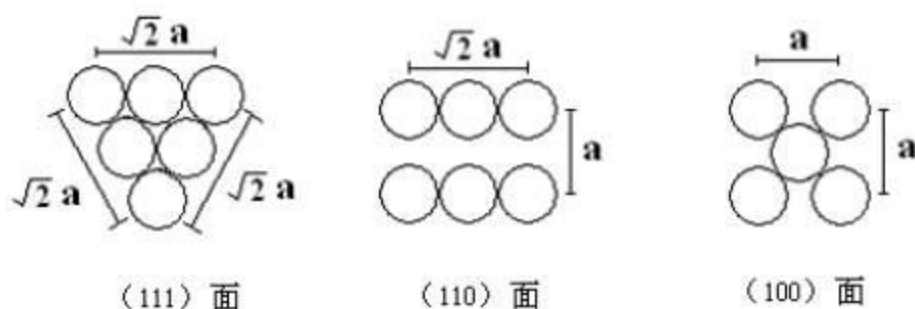


图 2-1 MgO 晶体中不同晶面的氧离子排布示意图

2-2 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：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如图 2-1 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 = $2\pi r^2 / [(4r)^2 \cdot \sqrt{3}/2] = \pi / 2\sqrt{3} = 0.907$

(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 = $2\pi r^2 / [(2\sqrt{2}r)^2] = \pi / 4 = 0.785$

2-4 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：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 = $2\pi R^2 / [(4/\sqrt{3}R)(4\sqrt{2}/3R)] = 3\pi / 8\sqrt{2} = 0.833$

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

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

$$\text{面间距} = \sqrt{3}a_0/2 = 2R$$

2-5 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。

答: 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 $8 \times 1/4 = 2$ 。

2-6 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。

2-7 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: 根据密度定义, 晶格常数

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

$$\text{原子间距} = 2r = 2 \times (\sqrt{2}a_0/4) = 0.0906 M^{1/3} / \sqrt{2} = 0.0641 M^{1/3} (\text{nm})$$

2-8 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。

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

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

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

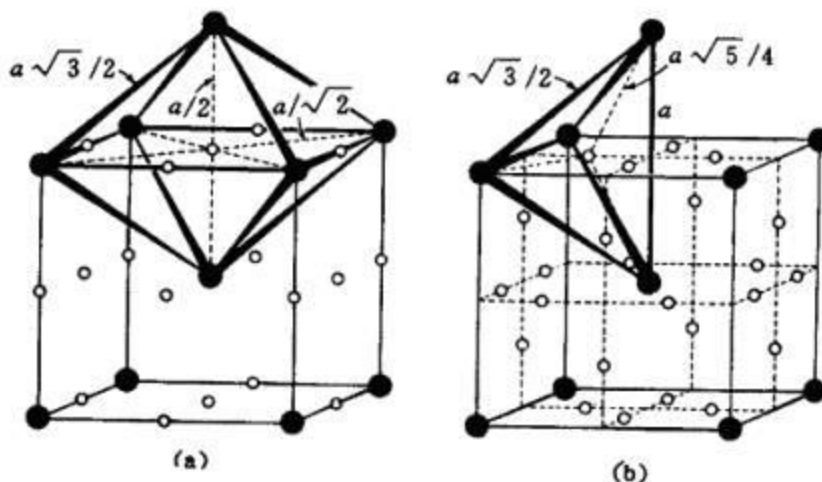
2-9 MgO 具有 NaCl 结构。根据 O²⁻半径为 0.140nm 和 Mg²⁺半径为 0.072nm, 计算球状离子所占据的体积分数和计算 MgO 的密度。并说明为什么其体积分数小于 74.05%?

解: 在 MgO 晶体中, 正负离子直接相邻, $a_0 = 2(r_{++} + r_{--}) = 0.424 (\text{nm})$

$$\text{体积分数} = 4 \times (4\pi/3) \times (0.143 + 0.0723) / 0.4243 = 68.52\%$$

$$\text{密度} = 4 \times (24.3 + 16) / [6.023 \times 10^{23} \times (0.424 \times 10^{-7})^3] = 3.5112 (\text{g/cm}^3)$$

MgO 体积分数小于 74.05%, 原因在于 $r_{+}/r_{-} = 0.072/0.14 = 0.4235 > 0.414$, 正负离子紧密接触, 而负离子之间不直接接触, 即正离子将负离子形成的八面体空隙撑开了, 负离子不再是紧密堆积, 所以其体积分数小于等径球体紧密堆积的体积分数 74.05%。



2-10 半径为 R 的球，相互接触排列成体心立方结构，试计算能填入其空隙中的最大小球半径 r 。体心立方结构晶胞中最大的空隙的坐标为 $(0, 1/2, 1/4)$ 。

解：在体心立方结构中，同样存在八面体和四面体空隙，但是其形状、大小和位置与面心立方紧密堆积略有不同（如图 2-3 所示）。

设：大球半径为 R ，小球半径为 r 。则位于立方体面心、棱心位置的八面体空隙能够填充的最大的小球尺寸为：

$$r = a_0 - 2R = 4/\sqrt{3}R - 2R = 0.3094R$$

位于立方体 $(0.5, 0.25, 0)$ 位置的四面体空隙能够填充的最大的小球尺寸为：

$$r = (\sqrt{5}/4)a_0 - R = \sqrt{5}/4 \times (4/\sqrt{3})R - R = 0.291R$$

2-11 纯铁在 912°C 由体心立方结构转变成面心立方，体积随之减小 1.06%。根据面心立方结构的原子半径 R 面心计算体心立方结构的原子半径 R_I 。

解：因为面心立方结构中，单位晶胞 4 个原子， $a_{0F} = 2\sqrt{2}R_F$ ；而体心立方结构中，单位晶胞 2 个原子， $a_{0I} = (4/\sqrt{3})R_I$ 。

$$\text{所以，} \{2[(4/\sqrt{3})R_I]^3 - (2\sqrt{2}R_F)^3\} / \{2[(4/\sqrt{3})R_I]^3\} = 0.0106$$

解得： $R_F = 1.025R_I$ ，或 $R_I = 0.9755R_F$

第三章 晶体结构

3-1 名词解释

(a) 萤石型和反萤石型 (b) 类质同晶和同质多晶 (c) 二八面体型与三八面体型 (d) 同晶取代与阳离子交换 (e) 尖晶石与反尖晶石

答：(a) 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。

(b) 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。

(c) 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。

(d) 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。

3-3 MgO 晶体结构， Mg^{2+} 半径为 $0.072nm$ ， O^{2-} 半径为 $0.140nm$ ，计算 MgO 晶体中离子堆积系数（球状离子所占据晶胞的体积分数）；计算 MgO 的密度。

解：参见 2-9 题。

3-4 Li_2O 晶体， Li^+ 的半径为 $0.074nm$ ， O^{2-} 的半径为 $0.140nm$ ，其密度为 $1.646g/cm^3$ ，求晶胞常数 a_0 ；晶胞中 Li_2O 的分子数。

解：按照已知密度计算：

$$\alpha = \sqrt[3]{4 \times (2 \times 6.94 + 16) / (6.023 \times 10^{23} \times 1.646)} = 4.94 \times 10^{-8} (cm) = 0.494 (nm)$$

根据已知离子半径计算： $[LiO_4]$ 的棱为小立方体的面对角线。

从图 3-1 所示尺寸关系知道：

$$\sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_0\right)^2 - \left(\frac{\sqrt{6}}{8}a_0\right)^2} = \frac{\sqrt{26}}{8}a_0$$

$$\frac{\sqrt{26}}{8}a_0 - \sqrt{(r_{Li} + r_O)^2 - \left(\frac{\sqrt{6}}{8}a_0\right)^2} = (r_{Li} + r_O)$$

将已知数值代入上式并解方程得： $a_0 = \frac{\sqrt{26}}{2}(r_{Li} + r_O) = 0.5074(nm)$

3-5 试解释

(a) 在 AX 型晶体结构中， $NaCl$ 型结构最多；

(b) $MgAl_2O_4$ 晶体结构中，按 r^+/r^- 与 CN 关系， Mg^{2+} 、 Al^{3+} 都填充八面体空隙，但在该结构中 Mg^{2+} 进入四面体空隙， Al^{3+} 填充八面体空隙；而在 $MgFe_2O_4$ 结构中， Mg^{2+} 填充八面体空隙，而一半 Fe^{3+} 填充四面体空隙。

(c) 绿宝石和透辉石中 $Si:O$ 都为 1:3，前者为环状结构，后者为链状结构。

答：(a) 在 AX 型晶体结构中，一般阴离子 X 的半径较大，而阳离子 A 的半径较小，所以 X 做紧密堆积，A 填充在其空隙中。大多数 AX 型化合物的 r^+/r^- 在 $0.414 \sim 0.732$ 之间，应该填充在八面体空隙，即具有 $NaCl$ 型结构；并且 $NaCl$ 型晶体结构的对称性较高，所以 AX 型化合物大多具有 $NaCl$ 型结构。

(b) 按照阳、阴离子半径比与配位数之间的关系， Al^{3+} 与 Mg^{2+} 的配位数均应该为 6，填入八面体空隙。但是，根据鲍林规则，高电价离子填充于低配位的四面体空隙时，排斥力要比填充八面体空隙中较大，稳定性较差，所以 Al^{3+} 填入八面体空隙，而 Mg^{2+} 填入四面体空隙。

而在 $MgFe_2O_4$ 结构中，由于 Fe^{3+} 的八面体择位能为 0，可以进入四面体或八面体空隙，当配位数为 4 时， Fe^{3+} 离子半径 $0.049nm$ ， Mg^{2+} 离子半径 $0.057nm$ ， Fe^{3+} 在四面体空隙中更加稳定，所以 Mg^{2+} 填充八面体空隙、一半 Fe^{3+} 填充四面体空隙。

(c) 绿宝石和透辉石中 $Si:O$ 都为 1:3。但是，绿宝石中的其它阳离子 Be^{2+} 和 Al^{3+} 的离子半径较小，配位数较小（4 或 6），相互间斥力较大，所以绿宝石通过 $[SiO_4]$ 顶角相连形成六节环，再通过 Be^{2+} 和 Al^{3+} 将六节环连接起来，离子堆积结合状态不太紧密，这样晶体结构较稳定。透辉石中是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，离子半径较大，配位数较大（分别为 6 和 8），相互间斥力较小，所以透辉石通过 $[SiO_4]$ 顶角相连形成单链，离子

堆积结合状态比较紧密。

3-6 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，具体类型见表 3-1。

3-7 堇青石与绿宝石有相同结构，分析其有显著的离子电导，较小的热膨胀系数的原因。

答：堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 具有绿宝石结构，以 $(3\text{Al}^{3+}+2\text{Mg}^{2+})$ 置换绿宝石中的 $(3\text{Be}^{2+}+2\text{Al}^{3+})$ 。6 个 $[\text{SiO}_4]$ 通过顶角相连形成六节环，沿 c 轴方向上下迭置的六节环内形成了一个空腔，成为离子迁移的通道，因而具有显著的离子电导；另外离子受热后，振幅增大，但由于能够向结构空隙中膨胀，所以不发生明显的体积膨胀，因而热膨胀系数较小。

3-8 (a) 什么叫阳离子交换？

(b) 从结构上说明高岭石、蒙脱石阳离子交换容量差异的原因。

(c) 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：(a) 在粘土矿物中，如果 $[\text{AlO}_6]$ 层中部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 代替时，一些水化阳离子（如 Na^+ 、 Ca^{2+} 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。

(b) 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。

(c) 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 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 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 Si^{4+} 被 Al^{3+} 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 $[\text{K}(\text{O}_2)_2]$ ， 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。。

第四章 晶体结构缺陷习题与解答

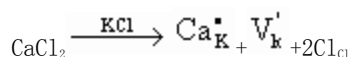
4.1 名词解释 (a) 弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷；(b) 刃型位错和螺型位错

解：(a) 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。(b) 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。

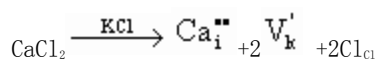
4.2 试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号。试举例写出 CaCl_2 中 Ca^{2+} 置换 KCl 中 K^+ 或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

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 MI 或 XI ；空位缺陷的表示符号为： VM 或 VX 。如果进入 MX 晶体的杂质原子是 A ，则其表示符号可写成： AM 或 AX （取代式）以及 Ai （间隙式）。

当 CaCl_2 中 Ca^{2+} 置换 KCl 中 K^+ 而出现点缺陷，其缺陷反应式如下：



CaCl_2 中 Ca^{2+} 进入到 KCl 间隙中而形成点缺陷的反应式为：



4.3 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 $\text{M}:\text{X}=\text{a}:\text{b}$ 。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。

4.10 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表 4-1 所示。

表 4-1 刃型位错和螺型位错的异同点

	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

第五章 固溶体习题与解答

5.1 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 15~30% 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。

5.2 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 列下表 5-1 比较之。

表 5-1 固溶体、化合物和机械混合物比较

(以 A0 溶质溶解在 B₂O₃ 溶剂中为例)

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

化学组成	$B_{2-x}A_xO^{\frac{3-x}{2}} (x=0\sim 2)$	AB_2O_4	$AO+B_2O_3$
相组成	均匀单相	单相	两相有界面

5.3 试阐明固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物三者之间的异同点。列出简明表格比较。

解：固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物都属晶体结构缺陷，但它们又各有不同，现列表 5-2 比较之。

表 5-2 固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物比较

分类	形成原因		形成条件	缺陷反应	固溶式	溶解度
热缺陷	肖特基缺陷	晶格热振动	0K 以上	$0 \rightleftharpoons V_M'' + V_X^{\bullet\bullet}$	MX	只受温度控制
	弗伦克尔缺陷			$M_M = M_i^{\bullet\bullet} + V_M'$ $X_X = X_i'' + V_X^{\bullet\bullet}$	MX	
固溶体	无限置换型固溶体		掺杂溶解 $\left \frac{r_A - r_B}{r_A} \right < 15\%$, A^{2+} 电价= B^{2+} 电价, AO 结构同 BO, 电负性相近	$AO \xrightarrow{BO} A_B + O_O$	$B_{1-x}A_xO$	受温度控制 $x=0\sim 1$
	有限固溶体	间隙型	间隙离子半径小, 晶体结构开放, 空隙大	$YF_3 \xrightarrow{CaF_2}$ $Y_{Ca}^{\bullet} + F_i' + 2F_F$	$Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$	掺杂量<固溶度, 受温度控制
		组分缺陷	$\left \frac{r_A - r_B}{r_A} \right < 30\%$, Ca^{2+} 电价 \neq Zr^{4+} 电价	$2CaO \xrightarrow{ZrO_2}$ $Ca_{Zr}'' + Ca_i^{\bullet\bullet} + 2O_O$ $CaO \xrightarrow{ZrO_2}$ $Ca_{Zr}'' + V_O^{\bullet\bullet} + O_O$	$Zr_{1-x}Ca_{2x}O_2$ $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$	掺杂量<固溶度, 受温度控制

非化学计量化合物	阳离子缺位	环境中气氛性质和压力变化	变价元素氧化物在氧化气氛中	$\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow$ $2\text{Fe} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ \text{V} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ \text{O}_0$	Fe_{1-x}O	$[\text{h}^\bullet]_{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$ $[\text{P}_{\text{O}_2} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}]^{1/6}$
	阴离子间隙			$\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_{\text{i}}'' + \text{U}^{\bullet\bullet} (2\text{h}^{\bullet})$	UO_{2+x}	$[\text{O}_{\text{i}}'']_{\text{UO}_{2+x}} [\text{P}_{\text{O}_2}]^{1/6}$
	阳离子间隙		变价元素氧化物在还原气氛中	$\text{ZnO} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ 2\text{e}'$ $+ \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $\text{O}_2(\text{g})$	Zn_{1+x}O	$[\text{Zn}_{\text{i}}']_{\text{Zn}_{1+x}\text{O}} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$
	阴离子缺位			$\text{O}_0 \rightarrow$ $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ 2\text{Ti}_{\text{Ti}}' \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$ $+ \text{O}_2(\text{g})$	TiO_{2-x}	$[\text{V} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}]_{\text{TiO}_{2-x}}$ $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Cr}_{\text{Al}} + 3\text{O}_{\text{O}}$

第六章 熔体和非晶态固体

6-1 说明熔体中聚合物形成过程？

答：聚合物的形成是以硅氧四面体为基础单位，组成大小不同的聚合体。

可分为三个阶段 初期：石英的分化；

中期：缩聚并伴随变形；

后期：在一定时间和一定温度下，聚合和解聚达到平衡。

6-2 简述影响熔体粘度的因素？

答：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。

6-3 名词解释（并比较其异同）

(1) 晶子学说和无规则网络学说

(2) 单键强

(3) 分化和缩聚

(4) 网络形成剂和网络变性剂

答：(1) 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。

(2) 单键强：单键强即为各种化合物分解能与该种化合物配位数的商。

(3) 分化过程：架状 $[\text{SiO}_4]$ 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。

(4) 网络形成剂：正离子是网络形成离子，对应氧化物能单独形成玻璃。即凡氧化物的单键能/熔点 $> 0.74 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 者称为网络形成剂。

网络变性剂：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，即单键强/熔点 $< 0.125 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 者称为网络变性剂。

6-4 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？

答：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。

6-9 试比较硅酸盐玻璃与硼酸盐玻璃在结构与性能上的差异。

答：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。

6-10 解释硼酸盐玻璃的硼反常现象？

答：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。

第七章 固体表面与界面

7-1 分析说明：焊接、烧结、粘附接合和玻璃-金属封接的作用原理？

7-4 影响湿润的因素有那些？

答：(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。

7-5 说明吸附的本质？

答：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。

7-6 什么是晶界结构？

答：晶界结构是指晶界在多晶体中的形状、结构和分布。

7-7 试说明晶粒之间的晶界应力的大小对晶体性能的影响？

答：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。

第八章 浆体的胶体化学原理

8-1






	结构水	结 构 水		自由水
		牢固结构水	松结构水	
含义	以 OH 基形式存在于黏土晶格结构内的水	吸附在黏土矿物层间及表面的定向水分子层，它与黏土胶粒形成整体并一起移动	黏土表面定向排列过度到非定向排列的水层，它处于胶粒的扩散层内	黏土胶团外的非定向水分子层
作用范围	在黏土结构的	3~10 水分子层	<200Å	>200Å
特点	脱水后黏土结构破坏	密度小，热容小 介电常数小，冰点低		
流动性	结构水/自由水 比例小，流动性好			
可塑性	黏土胶粒水膜厚度在 100Å（约 30 水分子层）时塑性最好			

8-2 黏土胶粒分散在水中时，因吸附层与扩散层各带有相反的电荷，所以相对移动时两者之间就存在着电位差，这个电位差称电动电位或 ζ -电位。其数值对黏土泥浆的稳定性有重要的作用。

8-3

大

小

- (1) 离子置换能力 
- (2) 黏土的 ζ -电位 
- (3) 泥浆的流动性 
- (4) 泥浆的稳定性 
- (5) 黏土的结合水 

8-4 泥浆的流动性是指泥浆含水量低，黏度小而流动度大的性质。

泥浆的触变性是泥浆静止不动时似凝固体，一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动性。如再静止又重新凝固，这样可以重复无数次。泥浆从流动状态到触变状态是逐渐的，非突变的，并伴随着黏度的增高。

8-5 Na_2CO_3 稀释的泥浆对黏土边面结合的结构拆散的得不完全，因而 泥浆流动差而注浆速度高，触变性大，坯体致密度低。

8-6 影响因素：1) 含水量，2) 电解质，3) 颗粒大小，4) 黏土的矿物组成，5) 泥料处理工艺，6) 腐殖质含量，添加剂。泥料经过真空练泥排除气体；经过一定时间陈腐使水分均匀；适宜的腐殖质含量；添加朔化剂等方法提高瘠性物料的朔化。

8-7 黏土层面上的负电荷：黏土晶格内离子的同晶置换造成电价不平衡使之面板上带负电；

在一定条件下，黏土的边棱由于从介质中接受质子而使边棱带正电荷。由于黏土的负电荷一般都大于正电荷，因此黏土是带有负电荷的。

8-8 为使非黏土瘠性材料呈现可朔性而解决制品成型得其进行朔化。

天然朔化剂：黏土。

有机朔化剂：聚乙烯醇，羟甲基纤维素，聚醋酸乙烯酯等。

第十章 相平衡

1. 解释下列名词：凝聚系统，介稳平衡，低共熔点，双升点，双降点，马鞍点，连线规则，切线规则，三角形规则，重心规则。

解：凝聚系统：不含气相或气相可以忽略的系统。

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。

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。

双升点：处于交叉位的单转熔点。

双降点：处于共轭位的双转熔点。

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。

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。

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。

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。

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。

2. 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？

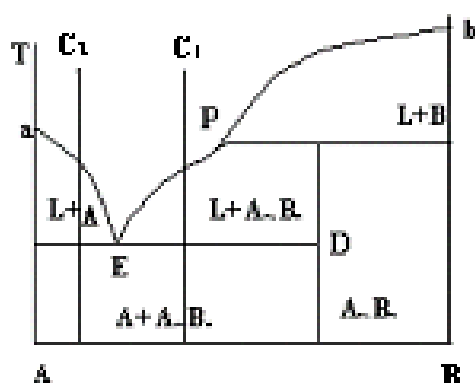
解：在 573°C 以下的低温， SiO_2 的稳定晶型为 β -石英，加热至 573°C 转变为高温型的 α -石英，这种转变较快；冷却时在同一温度下以同样的速度发生逆转变。如果加热速度过快，则 α -石英过热而在 1600°C 时熔融。如果加热速度很慢，则在 870°C 转变为 α -鳞石英。 α -鳞石英在加热较快时，过热到 1670°C 时熔融。当缓慢冷却时，在 870°C 仍可逆地转变为 α -石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 163°C 转变为

介稳态的 b 一鳞石英, 在 117℃ 转变为介稳态的 g 一鳞石英。加热时 g 一鳞石英仍在原转变温度以同样的速度先后转变为 b 一鳞石英和 a 一鳞石英。a 一鳞石英缓慢加热, 在 1470℃ 时转变为 a 一方石英, 继续加热到 1713℃ 熔融。当缓慢冷却时, 在 1470℃ 时可逆地转变为 a 一鳞石英; 当迅速冷却时, 沿虚线过冷, 在 180~270℃ 转变为介稳态的 b 一方石英; 当加热 b 一方石英仍在 180~270℃ 迅速转变为稳定状态的 a 一方石英。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℃ 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℃ 可逆地转变为 a 一方石英。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。

3. SiO_2 具有很高的熔点, 硅酸盐玻璃的熔制温度也很高。现要选择一种氧化物与 SiO_2 在 800℃ 的低温下形成均一的二元氧化物玻璃, 请问, 选何种氧化物? 加入量是多少?

解: 根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统相图可知最低共熔点为 799℃。故选择 Na_2O 能与 SiO_2 在 800℃ 的低温下形成均一的二元氧化物玻璃。

4. 具有不一致熔融二元化合物的二元相图 (图 10-12 (c)) 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。



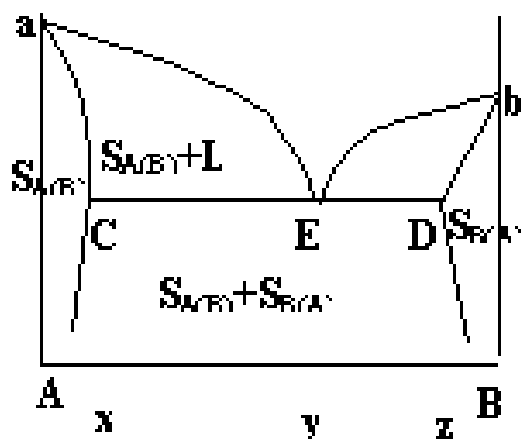
解: 设 C_2 中 B 含量为 x , 则 C_1 中 B 含量为 $1.5x$, 由题意得:

$$\text{解得 } x = 17.3 \quad \frac{20 - x}{1.5x - 20} = \frac{1.5x - 20}{64 - 20}$$

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

5. 已知 A, B 两组分构成具有低共熔点的有限固溶体二元相图 (图 10-12 (i))。试根据下列实验数据绘制相图的大致形状: A 的熔点为 1000℃, B 的熔点为 700℃。含 B 为 0.25mol 的试样在 500℃ 完全凝固, 其中含 0.733 mol 初相 α 和 0.267mol ($\alpha + \beta$) 共生体。含 B 为 0.5mol 的试样在同一温度下完全凝固, 其中含 0.4 mol 初相 α 和 0.6mol ($\alpha + \beta$) 共生体, 而 α 相总量占晶相总量的 50%。实验数据均在达到平衡状态时测定。

解：设C点含B为x%，E点含B为y%，D点含B为z%，由题意借助杠杆规则得关系式：



$$\begin{cases} \frac{y-25}{y-x} = 73\frac{1}{3}\% \\ \frac{y-50}{y-x} = 40\% \\ \frac{z-50}{z-x} = 50\% \end{cases}$$

解得：

$$\begin{cases} x=5.1\% \\ y=79.9\% \\ z=94.9\% \end{cases}$$

由此可确定C、D、E三点的位置，从而绘出其草图。

6. 在三元系统的浓度三角形上画出下列配料的组成点，并注意其变化规律。

1. A=10%, B=70%, C=20% (质量百分数，下同)
2. A=10%, B=20%, C=70%
3. A=70%, B=20%, C=10%

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。

8. 在(图 10-36)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). 判断化合物的性质；
- (4). 写出各无变量点的性质及反应式；分析M点的析晶路程，写出刚到达析晶终点时各晶相的含量。

解：(1)、(2)见图解；

(3) S₁ 不一致熔融合合物，S₂ 一致熔融合合物，S₃ 不一致熔融合合物，S₄ 不一致熔融合合物，S₅ 一致熔融合合物，S₆ 一致熔融合合物。

(4) E 为单转熔点：L + C → S₆ + S₅

F 为双转熔点：L → S₄ - S₆ - S₅

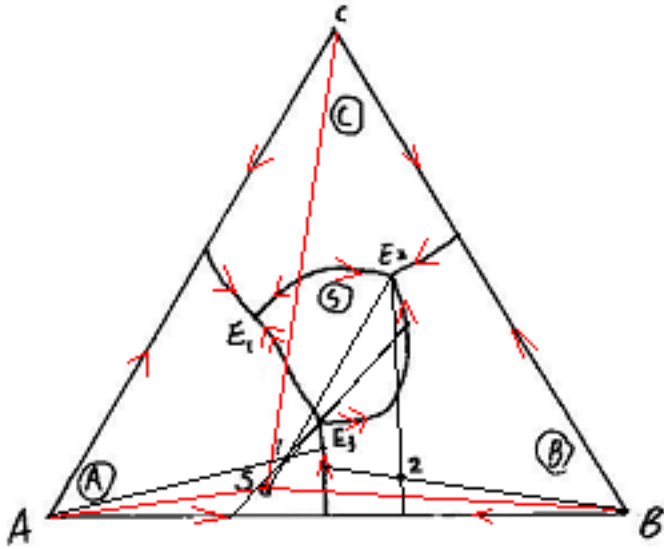
G 为单转熔点：L + S₆ → S₃ + S₄

H 为单转熔点：L + S₄ → S₃ + S₅

9. 分析相图(图 10-37)中点1、2熔体的析晶路程。(注：S、1、E 在一条直线上)。

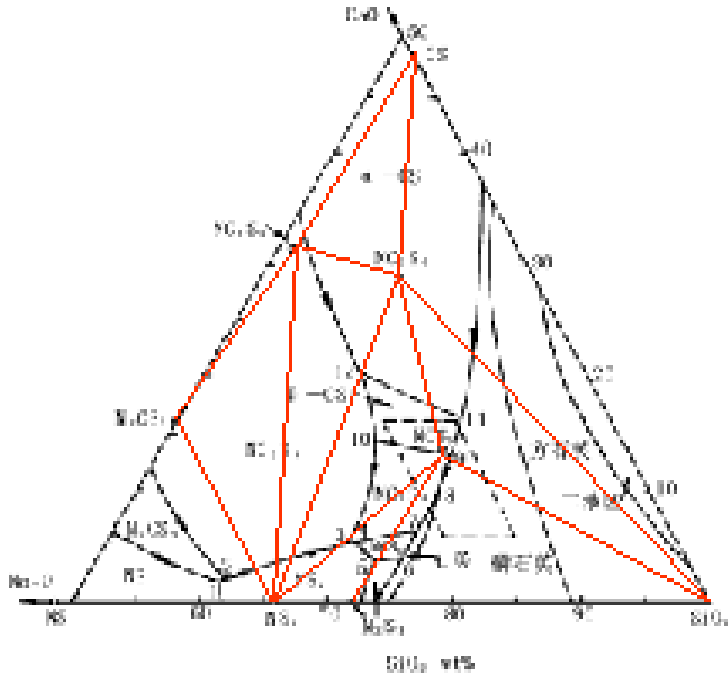
解：熔体 1 具有穿相区的特征，液相在 E3 点反应完，固相只剩 S 一个相，所以穿过 S 相区，最终在 E2 点结束。

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。



10. 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图（图 10-35）中：

- (1) 划分出全部的副三角形；
- (2) 判断界线的温度变化方向及界线的性质；
- (3) 写出无变量点的平衡关系式；
- (4) 分析并写出 M 点的析晶路程（M 点在 CS 与 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 连线的延长线上，注意穿相区的情况）。



解：(1)、(2) 见图解；

(3) 见下表：

表 10-14 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统富硅部分的无变量点的性质

图中	相平衡	平衡性质	平衡温	化学组成 (wt%)

点号			度 (°C)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons NS + NS_2 + N_2CS_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
2	$L + NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2 + N_2CS_3$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
3	$L + NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2 + NC_3S_6$	双升点	785	25.4	5.4	69.2
4	$L + NC_3S_6 \rightleftharpoons NS_2 + NCS_5$	双升点	785	25.0	5.4	69.6
5	$L \rightleftharpoons NS_2 + N_3S_8 + NCS_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
6	$L \rightleftharpoons N_3S_8 + NCS_5 + S \text{ (石英)}$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
7	$L + S \text{ (石英)} + NC_3S_6 \rightleftharpoons NCS_5$	双降点	827	19.0	6.8	74.2
8	$\alpha \text{ 石英} \rightleftharpoons \alpha \text{ 磷石英 (存在 L 及 } NC_3S_6)$	晶型转变	870	18.7	7.0	74.3
9	$L + \beta CS \rightleftharpoons NC_3S_6 + S \text{ (石英)}$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
10	$L + \beta CS \rightleftharpoons NC_2S_3 + NC_3S_6$	双升点	1035	19.0	14.5	66.5
11	$\alpha CS \rightleftharpoons \beta CS \text{ (存在 L 及 } \alpha \text{ 磷石英)}$	晶型转变	1110	14.4	15.6	73.0
12	$\alpha CS \rightleftharpoons \beta CS \text{ (存在 L 及 } NC_2S_3)$	晶型转变	1110	17.7	16.5	62.8

(4) M 点位于 $\triangle NC_3S_6 - NS_2 - NCS_5$ 内, 在 4 点析晶结束, 最终晶相为: NC_3S_6 、 NS_2 、 NCS_5 。开始析出 βCS , 经过晶型转变、转熔等一系列反应, 连穿三个相区, 最终在 4 点析晶结束。

11. 一个陶瓷配方, 含长石 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) 39%, 脱水高岭土 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 61%, 在 1200°C 烧成。问: (1) 瓷体中存在哪几相? (2) 所含各相的重量百分数是多少?

解: 在 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ 系统相图的配料三角形 (图 10-32) 中根据长石与脱水高岭土的含量确定配料组成点, 然后在产物三角形 (图 10-32) 找最终平衡相, 根据杠杆规则计算各相组成。

第十一章 扩 散

11-1 名词解释 (试比较其同)

- 无序扩散: 原子或离子的无规则扩散迁移运动发生在结构无序的非晶态材料中, 称为无序扩散。
晶格扩散: 原子或离子在晶体结构中不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动, 称为晶格扩散。
- 本征扩散: 不含有任何杂质的物质中由于热起伏引起的扩散。
非本征扩散: 由于杂质引入引起的扩散。
- 自扩散: 一种原子或离子通过由该种原子或离子所构成的晶体中的扩散。
互扩散: 两种或两种以上的原子或离子同时参与的扩散。
- 稳定扩散: 是指扩散物质的浓度分布不随时间变化的扩散过程, 使用菲克第一定律可解决稳定

扩散问题。

不稳定扩散：是指扩散物质浓度分布随时间变化的一类扩散，这类问题的解决应借助于菲克第二定律。

11—6 影响扩散的因素有：1) 晶体组成的复杂性。在大多数实际固体材料中，整个扩散可能是两种或两种以上的原子或离子同时参与的集体行为，所以实测得到的相应扩散系数应是互扩散系数。互扩散系统不仅要考虑每一种扩散组成与扩散介质的相互作用，同时要考虑各种扩散组分本身彼此间的相互作用。互扩散

系数 \tilde{D} 有下面所谓的 Darken 方程得到联系： $\tilde{D} = (N_1 D_2 + N_2 D_1) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1}\right)$ 式中 N ， D 分别表

示二元体系各组成摩尔分数浓度和自扩散系数。2) 化学键的影响。在金属键、离子键或共价键材料中，空位扩散机构始终是晶粒内部质点迁移的主导方式，当间隙原子比格点原子小得多或晶格结构比较开放时，间隙机构将占优势。3) 结构缺陷的影响。多晶材料由不同取向的晶粒相接合而构成，因此晶粒与晶粒之间存在原子排列非常紊乱、结构非常开放的晶界区域，在某些氧化物晶体材料中，晶界对离子的扩散有选择性的增强作用。除晶界以外，晶粒内部存在的各种位错也往往是原子容易移动的途径，结构中位错密度越高，位错对原子（或离子）扩散的贡献越大。4) 温度与杂质对扩散的影响。扩散系数与温度的依赖关系服从下式： $D = D_0 \exp\{-Q/RT\}$ 扩散活化能 Q 值越大，温度对扩散系数的影响越敏感。

11-7

11-10 a) 若反应仅通过 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 互扩散进行，氧离子不发生迁移，则可认为标志物不发生移动。即使有所移动，也是微小的，它取决于氧离子晶格的萎缩或膨胀量的相对大小。b) 若只有 Fe^{3+} 和 O^{-2} 共同向 MgO 中扩散，则可望标志物朝 Fe_2O_3 方向移动。但实际上这种固相反应的机理是难以令人相信的。c) 与 a) 相似，可望标志物不移动或小许移动。

11-11 对于离子晶体，离子电导与离子扩散系数可由如下所谓爱因斯坦公式得到联系：

$$\frac{\sigma}{D} = Cq^2/kT \text{ 式中： } \sigma \text{—电导； } D \text{—扩散系数； } C \text{—浓度； } q \text{—离子电量}$$

因此，理论上对于任何浓度分布符合玻尔兹曼分布的带电粒子平衡体系，上式都适用。这也是用电

导法测量离子晶体中离子扩散系数的理论依据。然而实验中也常出现 $\frac{\sigma}{D} > \frac{Cq^2}{kT}$ 和 $\frac{\sigma}{D} < \frac{Cq^2}{kT}$

（此处 D 用示踪法测定），造成这种偏差的主要原因是：1) 导电机制和扩散机制不完全相同；2) 晶体中可能有参与扩散但不参与导电的中性复合体。

第十二章 相变

12-1 名词解释

1. 一级相变：体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等但化学势的一级偏微商（一级导数）不相等，即相变时有相变潜热，并伴随有体积改变。二级相变：相变时两相化学势相等，其一级偏微商也相等，但二级偏微商不等，即无相变潜热，没有体积的不连续变化，而只有热容量、热膨胀系数和压缩系数的不连续变化。
2. 玻璃析晶：当玻璃熔体冷却到析晶温度范围时，晶核形成和晶粒长大速率均较大，导致玻璃中析出晶体，即为玻璃析晶。玻璃分相：一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相（或液相），并相互共存，这种现象称为玻璃的分相。
3. 均匀成核：是指晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处是相同的。非均匀成核：是指借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。
4. 马氏体相变：一个晶体在外加应力的作用下通过晶体的一个分立体积的剪切作用以极迅速的速率而进行相变称为马氏体转变。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

12-2 $\partial \Delta G / \partial r = \frac{4}{3} 3\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0$ 将 (1) 式代入 $\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot n \gamma$

$$rc \Delta G_v + 2\gamma = 0$$

$$\therefore r = -2\gamma / \Delta G_v$$

得到 $\Delta G_k = -\frac{32}{3} \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} + 16 \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{1}{3} \left(16 \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} \right)$ 令 $A_k = 4\pi r_k^2 \cdot n = 16 \frac{\pi n \gamma^2}{\Delta G_v^2}$ 则

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \gamma$$

12-3

$$\Delta G = a^2 \cdot \Delta G_v + 6a^2 \gamma$$

$$\partial \Delta G / \partial a = 2a \cdot \Delta G_v + 12a \gamma$$

$$a_c = -4\gamma / \Delta G_v$$

将 r_c 代入 $\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$

$$\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \Delta G_v + 4\pi r_c^2 \gamma$$

$$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^2 \gamma$$

$$= \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2} \approx 16 \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \text{ 球形晶核}$$

将 a_c 代入 $\Delta G_a = -\frac{4^3 \gamma^3}{\Delta G_v^3} \Delta G_v + 6 \times \frac{4^2 \gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32 \gamma^3}{\Delta G_v^2}$ 立方体晶核

比较 ΔG_c 与 ΔG_a , $2\Delta G_c = \Delta G_a$

12-4 设临界球形粒子半径为 γ_k $v = \frac{4}{3} \pi \gamma_k^3$ 得 $\gamma_k = \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \Delta G_k = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{3v}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} E_\gamma$

$$E_r \text{——新相界面能新相分子数 } i \text{ 为: } i = \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)$$

$$12-5 \quad (1) \quad r_c = -2\gamma / \Delta G_v$$

$$1000^\circ\text{C 时} \quad r_c = -\frac{2 \times 0.5 \text{ N/m}}{419 \text{ J/cm}^3} = \frac{N/m}{419 \text{ N} \cdot \text{m} / 10^{-6} \text{ m}^2} = 24 \text{ \AA}$$

$$900^\circ\text{C 时} \quad r_c = 4.8 \text{ \AA} \quad (2) \quad \Delta G = \frac{16}{3} \pi \gamma^3 / \Delta G_v^2 = \frac{16\pi \times (0.5 \text{ N/m})^3}{3 \times ((419 \times 10^6) \text{ J/m}^3)^2} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ J}$$

12-6 亚稳分解：亚稳区发生的分相称为亚稳分解。

旋节分解：不稳区发生的分相称为旋节分解。

区别：亚稳分解：热力学 $(\partial^2 G / \partial C^2)_{T, P} > 0$ ，亚稳区内第二相成核-生长的浓度变化程度大，第二相成分不随时间而变化，在分相开始界面有突变，第二相分离成孤立的球形颗粒，分相需要位垒，扩散过程为正扩散，所需时间长。

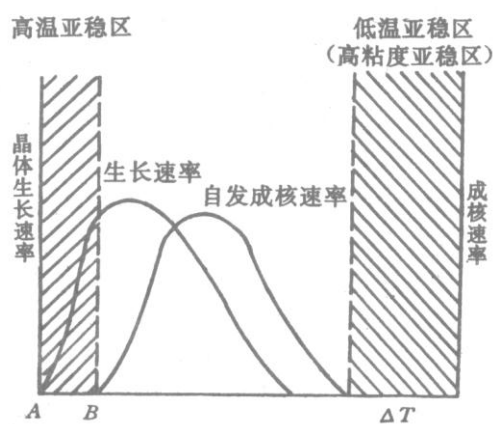
不稳分解：热力学 $(\partial^2 G / \partial C^2)_{T, P} < 0$ ，相变开始时浓度变化程度很小，但空间范围很大，它是发生在平均浓度 C_0 的母相中瞬间的浓度波形起伏，分相开始界面是弥散的逐渐明显，第二相分离成

高度连续性的非球形颗粒，不存在位垒，扩散过程为负扩散，分相所需时间极短。玻璃分相及其形貌几乎对玻璃的所有性质有影响，在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中，当富钠相连续时，其电阻和粘度低，而当富硅相连续时其电阻与粘度均可高几个数量级，其电阻近似于高 SiO_2 端组成玻璃的数值。因此通过测试玻璃的电阻和粘度可以区分这两个过程。

12-7 从右图可以看出：①过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利，只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率。②成核速率与晶体生长速率两曲线的重叠区通常称为“析晶区”。在这一区域内，两个速率都有一个较大的数值。

③图中 T_M (A 点) 为熔融温度，两侧阴影区是亚稳区。

④成核速率与晶体生长速率两曲线峰值的大小、它们的相对位置（即曲线重叠面积的大小）、亚稳区的宽狭等直接影响析晶过程及制品的性质。如果成核与生长曲线重叠面积大，析晶区宽则可以用控制过冷度大小来获得数量和尺寸不等的晶体。若 ΔT 大，控制在成核率较大处析晶，则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶，如搪瓷中 TiO_2 析晶；若 ΔT 小，控制在生长速率较大处析晶则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶，如陶瓷结晶釉中的大晶花。



$$12-8 \quad \text{提示: 用临界半径公式 } r_k = -\frac{2\gamma T_0}{\Delta H \Delta T} = -2\gamma / \Delta G_v \text{ 和成核速率公式计算。}$$

第十三章 固相反应

13-1 对于实际可以进行的纯固相反应,其反应几乎总是放热的。这一规律性的现象被称为范特荷夫规则。出现这一现象的热力学基础是因为对纯固相反应来说,反应的熵变 ΔS 往往很小以致趋于零,所以反应自由焓变化 $\Delta G \approx \Delta H$ 。故欲使反应得以进行的必要条件 $\Delta G < 0$ 就转化成: $\Delta H < 0$ (即放热)。但是对于有液相或气相参与的固相反应,反应的熵变可能变的很大。因此,范特荷夫规则显然就不适用了。

13-2 当 $\text{CaCO}_3:\text{MoO}_3$ 值逐渐从 1:1 升高到 15:1 以及 CaCO_3 颗粒逐渐变细后, MoO_3 升华到 CaCO_3 表面反应所生成的产物扩散层很薄,故扩散极为迅速。因此,整个反应的速度将由 MoO_3 升华到 CaCO_3 表面的速度决定。反应的动力学过程将由如下方程描述:

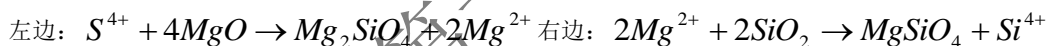
$$F(a) = 1 - (1 - a)^{2/3} = KR^{-2}t$$

13-3 选用 MgCO_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为原料。因为 MgCO_3 于 650°C 左右分解可产生活性较大的 MgO ; 同时 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 600°C 左右可出现 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应,其产物 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 也具较大的活性。两者配合将最有利于 MgAl_2O_4 生成。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 虽也可发生分解产生较高活性的 MgO ,但分解温度太低 (450°C) 与 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 分解反应不相配。 MgO 和 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的活性最低,故选作原料显然不适。

13-5 (1)

13-6 提示: a 可考虑采用方程描述反应的早期行为。b 反应显然受扩散控制。c 从带电粒子互扩散角度加以考虑可参考《无机固态反应》(日本化学会编)一书。

13-7 反应模式如下所示: 反应的界面方程为:



13-8 根据冷却速度对晶核生长和晶体生长速率的影响曲线,若 ΔT 大,在成核率较大处保温较长时间,则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶,如搪瓷中 TiO_2 析晶;若 ΔT 小,在生长速率较大处保温则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶,如陶瓷结晶釉中的大晶花。