

803 材料科学基础考试复习大纲

一、考试性质

硕士学位研究生入学考试是为招收硕士研究生而实施的具有选拔功能的水平考试,其指导思想是既要有利于国家对高层次人才的选拔,又要有利于促进高等学校课程教学质量的提高,考试对象为从 2007 年起参加南京工业大学硕士研究生入学考试的考生。

二、考试的基本要求

要求考生比较系统地理解材料科学基础(无机材料科学基础)的基本概念和基本原理,能够综合运用所学的知识来分析和解决问题。

三、考试方法和考试时间

硕士学位研究生入学考试“材料科学基础”考试为笔试,共 150 分。

考试时间为 3 小时。

题型:是非题 10-15%,选择题 15-30%,填充题 20-30%,名词解释 15-20%,分析论述题 25-35%,计算题 15-30%,相图分析 15-25%。

参考书:《材料科学基础》,张联盟等编,武汉理工大学出版社

《无机材料科学基础》,张其土主编,华东理工大学出版社

四、考试的基本要求

1. 结晶学基础

考试内容:晶体的基本概念与性质;晶体的宏观对称;晶体的对称分类;晶体的定向和结晶符号;晶体结构的基本特征;晶体化学的基本原理。

考试要求:了解晶体的基本概念、晶体的基本性质、晶体宏观对称的概念、晶体的定向概念等,掌握晶体的对称要素、对称型、晶体的对称分类、整数定律和结晶符号;了解单位平行六面体的划分原则、晶体的微观对称要素、晶体化学的一些基本原理,掌握晶胞的概念、空间群的概念、球体紧密堆积原理和鲍林规

则。

2. 晶体结构与晶体中的缺陷

考试内容：典型的晶体结构类型；硅酸盐晶体结构；晶体结构的缺陷。

考试要求：掌握并理解各种典型晶体的结构，熟悉各种类型晶体结构中负离子的堆积方式、正离子的配位数、正离子占据的空隙位置；了解硅酸盐晶体结构的类型与分类方法、五种硅酸盐晶体结构的特点以及主要的代表性矿物；了解线缺陷的概念，掌握并理解点缺陷的概念与类型、固溶体的概念与分类、非化学计量化合物的概念与分类，熟悉并理解缺陷化学反应的表示法、热缺陷浓度的计算、形成连续置换型固溶体的条件、组份缺陷（补偿缺陷）的形成原因、间隙型固溶体的形成规律、固溶体的研究方法等，能熟练书写缺陷化学反应方程式和相应的固溶式。

3. 非晶态固体

考试内容：熔体的概念与性质，玻璃的通性，玻璃的形成，玻璃的结构，常见的玻璃类型。

考试要求：了解熔体的聚合物理论和熔体的概念；掌握粘度的概念；掌握玻璃的四个通性及其含义，玻璃特征温度下的粘度值；了解玻璃态物质的形成方法、玻璃的二个结构学说及其他的特点，硼酸盐玻璃的特点和硼反常现象，掌握玻璃形成的热力学观点和动力学手段，熟悉并理解形成玻璃的结晶化学条件、硅酸盐玻璃的结构特征和玻璃结构参数的计算。

4. 表面与界面

考试内容：固体的表面，界面行为，晶界，粘土-水系统胶体化学。

考试要求：了解表面力场、晶体的表面结构、表面能、弯曲表面效应、粘土胶体的电动性质、粘土的离子吸附与交换。掌握固体表面的双电层对表面能的影响、以及影响表面双电层的因素，润湿与粘附的概念与特点、表面粗糙度对润湿的影响及其原因、晶界结构与分类、影响晶界结构的因素，粘土的荷电性、粘土泥浆的流动性和稳定性、粘土泥浆的胶溶条件、粘土泥浆发生触变性的条件、粘土具有可塑性的原因。

5. 相平衡

考试内容：单元系统，二元系统，三元系统。

考试要求：了解单元系统相图的特点和分析方法，掌握可逆与不可逆多晶转变的特点；了解具体二元相图的分析方法，掌握各种类型二元相图的特点和冷却析晶过程的分析；掌握三元相图的特点、杠杆规则、连线规则、切线规则、重心规则、三角形规则等，熟悉并理解各种三元相图类型和特点、冷却析晶过程的分析、在析晶过程中液相组成点和固相组成点的变化规律。

6. 扩散与固相反应

考试内容：晶体中扩散的基本特点与宏观动力学方程，扩散过程的推动力、微观机构和扩散系数，固体材料中的扩散及其影响因素，固相反应及其动力学特征，固相反应的动力学方程，影响固相反应的因素。

考试要求：了解扩散的基本特点、固体材料中的扩散及其影响因素。掌握扩散动力学方程、扩散的布朗运动理论、扩散的推动力、质点迁移的微观机构和非化学计量化合物中的扩散。熟悉并理解扩散系数的一般热力学关系、各种迁移机构的扩散系数与特点；了解固相反应及其动力学特征、固相反应的一般动力学关系、化学反应动力学范围的动力学方程、影响固相反应的因素，掌握扩散动力学范围的动力学方程。

7. 相变

考试内容：相变的分类，液-固相变过程热力学，液-固相变过程动力学，液-液相变过程。

考试要求：了解相变的分类方法和特点、有序-无序相变、相变过程的推动力、液相的不混溶现象。掌握相变的热力学分类方法、马氏体相变的主要特征、晶核的形成条件、均匀成核与非均匀成核、晶体生长过程动力学、总的结晶速率与析晶过程、分相的结晶化学观点。

8. 烧结

考试内容：概述，固态烧结，液相参与的烧结，晶粒生长与二次再结晶，影

响烧结的因素。

考试要求：了解烧结的定义、烧结的模型、影响烧结的因素。掌握与烧结相关的一些概念、烧结过程的推动力，熟悉并理解固态烧结中的蒸发-凝聚传质和扩散传质方式、液相烧结中的流动传质和溶解-沉淀传质方式、液相烧结的特点、各种传质过程的特点与相应的公式、晶粒生长与晶粒长大的定律、二次再结晶的特征与产生的原因、采用晶界迁移抑制剂时晶粒生长的规律；以及影响烧结的各种因素。

南京工业大学

2014 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 803 科目名称: 材料科学基础 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效;

③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回! (可使用科学计算器)

一、是非题 (每小题1.5分, 共15分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 晶面指数 (hkl) 是表示晶体结构中的某一个相应晶面的位置。√
2. 在宏观晶体中只存在有32种对称型。√
- ③ 3. 金刚石结构是立方面心格子, 所以金刚石中的碳是按立方密堆形式排列的。×
4. 晶体中的热缺陷只有在高温时才能存在。×
5. 硼酸盐玻璃中的硼反常现象, 是指其性能随碱金属氧化物加入量的变化规律与硅酸盐玻璃相反。√
6. 玻璃在常温下能长时间稳定存在, 因而玻璃是一种热力学稳定态。×
7. 在形成连续固溶体的二元相图中, 不存在二元无变量点。×
- ⑧ 8. 杨德尔方程适用于固相反应初期, 金斯特林格方程适用于固相反应的中后期。√
9. 在熔体析晶过程中, 发生均相成核时必须要有过冷度存在。√
10. 增加固体表面的粗糙度, 就可以改善固液之间的润湿性能。×

二、选择题: (每小题1.5分, 共15分)

1. 某晶面在结晶轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$, 那么该晶面的晶面指数为_____。
- a. (236) b. (326) c. (321) d. (123)
2. 在尖晶石($MgAl_2O_4$)结构中, O^{2-} 作立方密堆, Mg^{2+} 离子填入_____。
- a. $1/2$ 的四面体空隙 b. $1/2$ 的八面体空隙
- c. $1/8$ 的四面体空隙 d. $1/8$ 的八面体空隙
3. 在 CaF_2 晶体中, F^- 的扩散是按_____机制进行的。
- a. 空位 b. 间隙 c. 掺杂点缺陷
4. 在各种层状硅酸盐晶体结构中, 晶胞参数中相近的是_____。
- a. a_0 和 b_0 b. a_0 和 c_0 c. b_0 和 c_0 d. c_0
5. 粘土泥浆胶溶必须使介质呈_____。
- a. 酸性 b. 碱性 c. 中性

6. 在下列几类晶体中, 形成间隙型固溶体的次序是 _____。

a. ☒ 沸石 > CaF_2 > TiO_2 > MgO b. MgO > TiO_2 > CaF_2 > 沸石

c. CaF_2 > TiO_2 > MgO > 沸石 d. TiO_2 > MgO > CaF_2 > 沸石

7. 与玻璃软化温度 T_f 相对应的粘度为 _____。

a. $10^5 \text{ dpa}\cdot\text{s}$ b. ☒ $10^8 \text{ dpa}\cdot\text{s}$ c. $10^{11} \text{ dpa}\cdot\text{s}$ d. $10^{13} \text{ dpa}\cdot\text{s}$

8. 在低温下, 一般固体材料中发生的扩散是 _____。

a. 本征扩散 b. ☒ 非本征扩散 c. 无序扩散

⑨ 粘土颗粒因破键(边面)而引起的荷电性与介质的pH值有关, 高岭土在碱性介质中边面带 _____。

a. ☒ 正电荷 b. ☒ 负电荷 c. 两性电荷 d. 电中性

10. 在三元系统相图中, 若存在有n条界线, 则此三元相图中就存在 _____ 条连线。

a. 3 b. n-1 c. ☒ n d. n+1

三、填空题: (每空1分, 其中(10)为2分, 共28分)

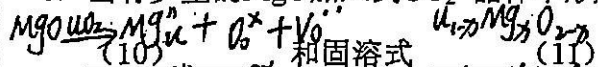
1. 晶体的本质是 在三维空间作周期性重复排列

2. 在宏观晶体中存在的独立对称要素有 1 2 3 4 6 2 $\bar{1}$ 3 2 4 等8种。

3. 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 的晶体结构属于 立方晶系 晶族, 立方 晶系。

4. ☒ 由于 点阵缺陷 的结果, 为了保持晶体的电中性, 必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”, 组分缺陷的形式有: 阳离子空位 (8)、阴离子空位 (7)、阳离子填隙 (8) 和 阴离子填隙 (9)。

5. 当有少量的 MgO 加入到 UO_2 晶体中形成置换型固溶体时, 试写出其缺陷反应方程式



6. 在相平衡系统中的相数, 可以通过系统的自由度、相律 (12) 和对系统产生影响的 $F = C - P + 2$ 外界因素的数目的关系式进行计算。

⑦ 在 (1) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; (2) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; (3) $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; (4) $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 这四个系统中, 最容易分相、分相区范围较大的是 (3) (1)。

⑧ 小角度晶界是相邻二个晶粒的 位向差 不同 的晶界, 它可分为 倾斜晶界 (15) 和 扭转晶界 (16) 两种类型, 前者是由 刃 (17) 位错构成, 后者是由 螺 (18) 位错构成。

9. 熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 晶核形成 (19), 然后就是 晶粒长大 (20) 过程。

均匀成核的成核速率由 (21) B 因子和 (22) 因子所决定的。

10. 二次再结晶是指 (23) : 产生二次再结晶的主要原因有 晶粒分布不均匀 (24)、烧结温度过高 (25) 等,

防止产生二次再结晶最有效的方法是 控制晶粒均匀性 (26)、控制烧结温度 (27) 等。

四、名词解释: (每小题4分, 共12分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 单位平行六面体

2. 肖特基 (Schottky) 缺陷

3. 马氏体相变

4. 烧结

五、论述题: (每小题10分, 共30分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述形成连续置换型固溶体的条件是什么? 同时说明原因, 并举例。

2. 将同一种玻璃粉在不同的温度下进行析晶热处理时, 将出现什么样的实验现象? 并说明原因。

3. 简述金红石的晶体结构型式和特点, 并以配位多面体及其连接方式对金红石结构进行描述。

4. 根据质点扩散的微观运动, 简述扩散系数D的物理含义。

六、计算题: (每小题10分, 共30分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 金属铝具有面心立方结构, 已知铝的相对原子质量为26.97, 其原子半径为0.143nm, 试计算金属铝的晶胞参数和体积密度, 并计算其面间距 $d_{(200)}$ 。

2. 试通过计算说明, 在1600°C的条件下, 在含有百万分之一 Al_2O_3 杂质的MgO晶体中, Mg^{2+} 的扩散行为是属于本征扩散, 还是非本征扩散。为什么? (在MgO晶体中肖特基缺陷的生成能为 $6\text{eV}=9.612 \times 10^{-19}$ 焦耳, $k=1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

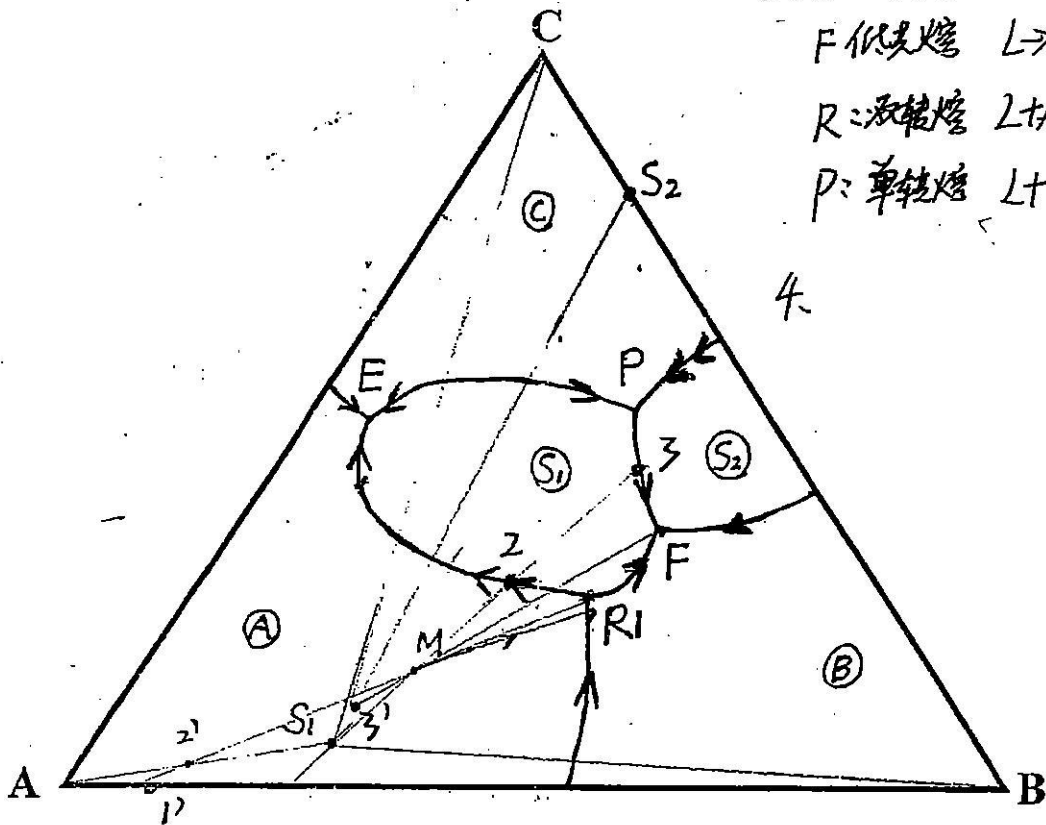
3. 设有一个平均粒径为 $5 \mu\text{m}$ 的粉末压块, 在固态烧结条件下, 若经2小时烧结后, 颈部增长率 $x/r=0.1$ 。如果不考虑晶粒生长, 将坯体烧结至颈部增长率 $x/r=0.2$ 时, 试比较分别通过蒸发-凝聚传质方式和扩散传质方式, 各需要多少时间?

4. 某一种玻璃的化学组成为: $24\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O}$ 、 $12\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $64\text{mol}\% \text{SiO}_2$, 试计算该玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。请说明 Al_2O_3 在该玻璃结构中的作用, 并根据结构参数讨论加入 Al_2O_3 对玻璃性能的影响。

七、相图分析 (20分)

ABC三元相图如下, 通过对该三元相图的分析, 回答下列问题:

1. 该ABC三元相图可以划分成哪几个分三角形? ACS_1 S_1S_2C S_1S_2B ABS_1
2. 指出化合物 S_1 、 S_2 的性质。 S_1 : 三元不一致熔合物 S_2 : 二元不一致熔合物
3. 指出无变量点E、F、R、P点的性质, 并写出对应的相变式。
4. 通过分析M点的析晶路程, 指出M点在冷却析晶过程中, 液相点先后经过了哪些相区、界线和无变量点? 液相最后在哪一点结束析晶?
5. 在M点的冷却析晶过程中, 首先出现的固相是哪一相? 固相点先后经过了哪些组成点、连线和分三角形? 析晶结束时固相点在什么地方? 析晶结束时系统中平衡共存的晶相有哪几相?



3. E: 低共熔 $L \rightarrow A + C + S_1$
 F: 低共熔 $L \rightarrow S_1 + S_2 + B$
 R: 双转熔 $L + A + B \rightarrow S_1$
 P: 单转熔 $L + C \rightarrow S_1 + S_2$

液相: $M \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow A} 1 \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow A+B} R (L+A+B \rightarrow S_1, f=0) \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow S_1} 2 \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S_1} 3$
 $\xrightarrow[f=1]{L \rightarrow S_1+S_2} F (L \rightarrow B+S_1+S_2, f=0)$
 固相: $A \rightarrow 1' \rightarrow 2' - S_1 \rightarrow 3' \rightarrow M$

南京工业大学

2013 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 803 科目名称: 材料科学基础 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效;

③本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回! (可使用科学计算器)

一、是非题 (每小题1.5分, 共15分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 晶体是具有空间格子构造的固体。√
2. 鲍林规则只适用于离子晶体。√
3. 金红石结构是属于四方晶系格子的结构型式。× *金红石结构属于四方原始格子。*
4. 固溶体是一种溶解了杂质组份的非晶态固体。× *固溶体是一种溶解了杂质组份的晶体固体。*
5. 3T图中的临界冷却速度越大, 则相应的熔体越难形成玻璃。√
6. 离子晶体主要通过表面质点的极化、变形重排, 来降低其表面能。×
7. 在发生一级相变时, 伴随有相变热的产生。√
8. 杨德尔方程描述的是扩散动力学范围的固相反应。√
9. 有序-无序转变是指晶体与非晶体之间的转变。×
10. 液相烧结是指在烧结的过程中有液相存在的一种烧结。×

二、选择题: (每小题1.5分, 共15分)

1. 含有 4 根 3 次轴的晶体, 属于 a。
 - a. 立方晶系
 - b. 四方晶系
 - c. 六方晶系
 - d. 正交晶系
2. 在立方晶系中, 某一晶面在a轴上的截距为2, 在b轴上的截距为1, 并且平行于c轴, 那么该晶面的晶面指数为 C。 $\frac{1}{2} \quad 1 \quad 0 \quad (120)$
 - a. (1 2 1)
 - b. (2 1 1)
 - c. (1 2 0)
 - d. (2 1 0)
3. 在立方晶系中, 如果一个晶面指数与一个晶棱指数的数值相同时, 则该晶面与晶棱的关系是 b。
 - a. 互相平行
 - b. 互相垂直
 - c. 互相相交
4. UO_2 在氧化性气氛中, 可能形成 × 型非化学计量化合物。
 - a. 阴离子空位
 - b. 阳离子空位
 - c. 阴离子填隙
 - d. 阳离子填隙
5. 螺位错的位错线与滑移方向之间 a。
 - a. 相互平行
 - b. 相互垂直
 - c. 没有一定的关系

6. 熔体是 C 的混合物。

- a. 相同聚合度的聚合物和游离碱 b. 各种低聚物
c. 不同聚合程度的各种聚合物 d. 各种高聚物

7. 粘土颗粒周围吸附着定向水分子层和水化阳离子, 这部分水称之为 b。

- a. 结构水 b. 结合水 c. 自由水

8. 在固-液两相相互接触时, 为了使液相对固相润湿, 在固-气界面能 γ_{sv} 、液-气界面能 γ_{lv} 不变时, 必须使液-固界面能 γ_{ls} b。

- a. 升高 b. 降低 c. $\gamma_{ls} = \gamma_{sv}$

9. 固体中质点扩散过程的推动力应是 b。

- a. 浓度梯度 b. 化学位梯度 c. 温度梯度

10. 在烧结过程中, 只改变气孔形状而不引起坯体致密化的传质方式是 C。

- a. 晶格扩散 b. 流动传质 c. 蒸发-凝聚 d. 溶解-沉淀

三、填空题: (每空1分, 其中(4)、(6)、(8)、(9)各2分, 共32分)

1. 面心立方晶体的密排面是 (111); 体心立方晶体的密排面是 (110); 六方晶体的密排面是 (0001)。

2. 同质多晶是指 化学成分相同, 在不同的热力学条件下, 具有不同的晶体结构。

3. 粘土泥浆的触变性常常发生在 不完全溶解 粘土泥浆中。

4. 共格晶界是指 当晶面两侧的晶体具有非常相似的结构和类似的取向, 越过界面的原子是连续的。

5. 在不可逆多晶转变的单元相图中, 其特点是 多晶转变点高于两晶相的熔点, 且处确定相变温度。

6. 当有少量的 Y_2O_3 加入到 ZrO_2 晶格中形成置换型固溶体时, 试写出其缺陷反应方程式: $Y_2O_3 \xrightarrow{(8)} 2Y_{Zr}^{3+} + 3O_{O}^{2-} + V_{O}^{2+}$ 和相应固溶式 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x}$ 。

7. 在固体中扩散的微观机制有: 空位扩散机制, 间隙扩散机制, 晶界扩散机制, 表面扩散机制 等。

8. $Na_2O \cdot K_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y , 分别为 4 (14)、(15) 2.4、(16) 0.8 和 (17) 3.2。

9. $MgAl_2O_4$ 尖晶石结构属于 正四面体 中的氧离子按 面心立方堆积 的方式排列, 二价镁离子填充在 四面体空隙, 三价铝离子填充在 八面体空隙 中。

10. 均匀成核是指 在均匀的熔体中, 晶核的生成是均匀的; 均匀成核的成核速率是由 (23) D 因子和 (24) ΔG^* 因子所决定的。

11. 二次再结晶是指 (25) ; 二次再结晶是在烧结的 (26) 产生的。

12. 属于固相烧结的主要传质方式有: (27) 和 (28) 。

四、名词解释: (每小题4分, 共12分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 化学反应动力学范围的固相反应

2. 粘土泥浆的胶溶

3. 连线规则

4. 组份缺陷

五、论述题: (每小题9分, 共27分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 什么叫晶体的对称性? 宏观晶体中可能出现的对称有哪些?

2. 试简述玻璃的通性, 并简要说明原因。

3. 试讨论固体表面的粗糙度对固液之间的润湿性能有什么样的影响?

4. 何为本征扩散与非本征扩散? 并讨论两者的扩散系数、扩散活化能和特点。

$$\eta = \frac{C_{\text{sol}}}{C_{\text{ns}}}$$

六、计算题: (每小题9分, 共27分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 某金属具有体心立方结构, 晶胞的边长为0.286nm, 密度为7.88g/cm³, 试计算该金属的相对原子质量。

2. 在制备Al₂O₃陶瓷时, 原料粒度为2μm。在烧结温度下保温30分钟, 测得晶粒尺寸为10μm, 则在烧结温度下保温2小时后, 晶粒尺寸为多少μm? 为抑制晶粒生长在原料中加入0.2%MgO, 同样设在烧结温度下保温30分钟, 测得晶粒尺寸为10μm, 那么在烧结温度下保温2小时, 则晶粒尺寸为多少μm?

3. 当氧化铁FeO (NaCl型结构) 在氧化性气氛中形成非化学计量氧化铁时, 若在氧化铁中氧的摩尔分数为52%, 且晶格常数为0.429nm。试计算此种氧化铁中Fe³⁺/Fe²⁺的离子比? 并计算其密度? (已知Fe与O的相对原子量分别为55.8和16.0)

4. 硅酸铅PbSiO₃玻璃的密度为7.36g/cm³, 求这种铅玻璃中氧的密度为多少? 如果将它与熔融石英玻璃 (密度为2.2g/cm³) 中的氧密度相比较, 试指出在这种铅玻璃中铅离子所在的位置。(其中原子量分别为O:16, Si:28, Pb:207)

$$\frac{\rho_{\text{O}}}{(\text{O})} = \frac{7.36}{28}$$

南京工业大学

2012 年硕士研究生入学考试初试试题 (A 卷)

科目代码: 803 科目名称: 材料科学基础 满分: 150 分

注意: ①认真阅读答题纸上的注意事项; ②所有答案必须写在答题纸上, 写在本试题纸或草稿纸上均无效; ③可以使用科学计算器; ④本试题纸须随答题纸一起装入试题袋中交回!

一、是非题 (每小题1.5分, 共18分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 在宏观晶体中独立的宏观对称要素有8种。✓
2. 在正交晶系中, (110) 面必定垂直于C轴。✗
3. 金刚石结构是立方面心格子, 所以金刚石中碳的配位数是12。4. ✗
4. 晶体中的热缺陷只有在高温时才能存在。✗ 高于 T_0 才有。
5. 晶体结构的对称性决定于宏观晶体的外形和对称性。✗
6. 固体颗粒的半径越小, 其饱和蒸气压就越大。✓
7. 粘土泥浆的触变性, 只有在不完全胶溶的泥浆中才会表现出来。✓
8. 水型物质的相图表明, 水型物质从固态熔化成液态时体积是收缩的。✓
9. 菲克定律是从微观的角度, 定量描述了质点的扩散行为。✗
10. 在熔体析晶过程中, 均相成核时必须要有过冷度存在。✓
11. 烧结过程中的晶粒生长是与烧结中、后期的传质过程同时进行的。✓
12. 增加固体表面的粗糙度, 就可以改善固液之间的润湿性能。✗

二、选择题: (每小题1.5分, 共18分)

1. 在正交晶系中, 可能存在的空间格子类型有 b, d。
a. P, I, C b. P, I, F c. P, C, F d. P, F, I, C
2. 在立方晶系中, (hkl) 晶面与相同指数的晶向 (晶列) [hkl] b。
a. 相互平行 b. 相互垂直 c. 没有一定的关系
3. 在反尖晶石结构 (AB_2O_4) 中, O^{2-} 作立方密堆, 二价正离子占据 d 空隙。
a. 1/2 的四面体空隙 b. 1/2 的八面体空隙
c. 1/4 的四面体空隙 d. 1/4 的八面体空隙 ✓
4. FeO 在氧化性气氛中, 可能形成 b 型非化学计量化合物。
a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙
5. 容易形成玻璃的物质往往具有 C 之类的键型。
a. 离子键 b. 金属键 c. 极性共价键 d. 共价键

8. 在层状硅酸盐结构中, 能与 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 硅氧四面体层直接配位的阳离子 (并形成配位八面体层), 主要是 (23) Mg^{2+} (24) Fe^{2+} Al^{3+} (25) 和 Mg^{2+} (26) Mn^{2+} 等几种。
9. 非化学计量化合物的结构缺陷浓度与 周围离子浓度和压力大小 有关。
10. 根据扩散的布朗运动理论, 扩散系数主要决定于质点的 (29) λ 和 (30) τ 。
 λ 有效迁移路程
 τ 连续自由行程

四、名词解释: (每小题4分, 共16分)

1. 一级相变
2. 非化学计量化合物结构缺陷 缺陷
3. 硼酸盐玻璃的反常现象
4. 网络变性体

五、论述题: (每小题8分, 共24分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述组分缺陷产生的原因和组分缺陷类型, 并分析组分缺陷与热缺陷的区别。
2. 将玻璃粉在不同的温度下进行析晶热处理时, 将出现什么样的实验现象? 并说明原因。
3. 杨德尔方程适用于讨论哪一类固相反应? 为什么杨德尔方程只适用于固相反应的初期?
4. 试讨论均匀成核速率只有在一定的过冷度下才能达到最大值的原因。

六、计算题: (每小题8分, 共24分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述形成连续置换型固溶体的条件, 并通过计算说明 CaO-MgO 能够形成何种固溶体。 (已知 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的半径分别为 0.1nm 和 0.072nm) 与有限型置换固溶体
2. 设有一个平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的粉末压块, 若经2小时烧结后, 颈部增长率 $x/r=0.1$ 。如果不考虑晶粒生长, 将坯体烧结至颈部增长率 $x/r=0.2$ 时, 试比较分别通过蒸发-凝聚传质、扩散传质和溶解-沉淀传质方式, 各需要多少时间?
3. 当有 0.05mol YF_3 和 0.05mol NaF 掺杂到 CaF_2 晶体中形成置换型固溶体时, 写出其缺陷反应方程式, 并通过计算写出其对应的固溶式。
4. FeO 具有 NaCl 型结构, 设铁离子和氧离子数目相同, 已知铁离子的半径为 0.074nm , 氧离子的半径为 0.140nm 。(1) 试求 FeO 的晶格常数? (2) 试求 FeO 的密度? (3) 计算 FeO 所占据的空间堆积系数。(已知 Fe 与 O 的相对原子量分别为 55.8 和 16.0)

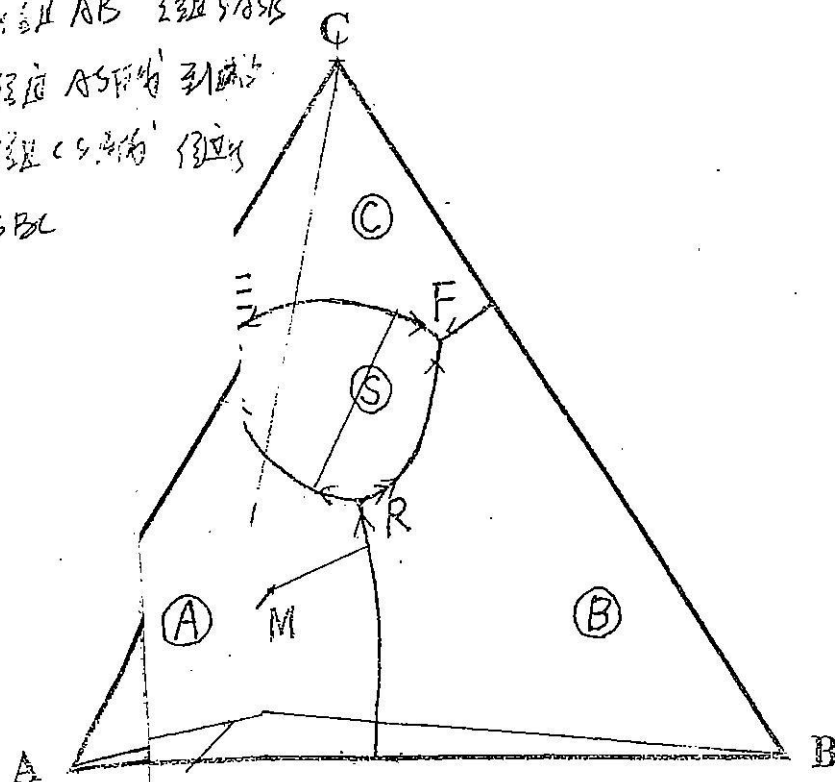
七、相图分析 (20分)

ABC三元相图如下, 通过分析该三元相图的分析, 回答下列问题:

1. 该ABC三元相图可以划分成几个分三角形?
2. 根据什么规则来判断三元相中界线的性质? *切线规则*
3. 指出化合物 S 的性质. *S 为低共熔物*
4. 指出无变量点 E、F、R 点的性质, 并写出对应的相变式. *E 为低共熔点 $L \rightarrow A + C$, F 为低共熔点 $L \rightarrow B + C$, R 为低共熔点 $L \rightarrow A + B + S$*
5. 通过分析 M 点的析晶路程, M 点在冷却析晶过程中, 液相点先后经过了哪些相区、界线和无变量点? 液相最后哪一点结束析晶?
6. 在 M 点的冷却析晶过程中, 先出现的固相是哪一相? 固相点先后经过了哪些组成点、连线和分三角形? 析晶时固相点在什么地方? 析晶结束时系统中平衡共存的晶相有哪几相?

A 共线 AB 组 S 组 SB
再经过 AS 组到 S
再经过 CS 组到 S
SBC

$$L \rightarrow A + B + S$$



南京工业大学 2010 年硕士研究生入学考试初试试卷

考试科目: 材料物理化学 (本试题150分, 3小时)

适用学科、专业: 材料学、材料物理与化学、材料加工工程

(注意: 答题内容均需写在答题纸上, 在试卷上答题一律无效!)

★但相图分析的作图部分画在试卷上)

一、是非题 (每小题1分, 共12分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 在宏观上具有规则的几何外形是晶体的本质。 ☒ ×
2. 在晶体的宏观对称中四次倒转轴 L_4^2 是一种独立的对称要素。 ☒ √
3. 晶体中的热缺陷只有当温度高于某个值时才能形成。 ☒ ×
4. 金刚石结构是立方面心格子, 所以金刚石中的碳是按立方密堆形式排列的。 ☒ × 金刚石是立方晶系, 但碳原子是按四面体配位排列的, 不是立方密堆。
5. 在各种层状硅酸盐晶体结构中, 其晶胞参数 a_0 、 b_0 的值大致相同。 ☒ √
6. 玻璃在常温下能长时间稳定存在, 因而玻璃也是一种热力学稳定态。 ☒ ×
7. 在二元系统相图中至少存在一个二元无变量点。 ☒ ×
8. 菲克定律是从宏观统计的角度, 定量描述了质点的扩散行为。 ☒ √
9. 在讨论固相反应时, 仍然可以用浓度这个概念。 ☒ ×
10. 固态相变中的有序-无序转变是晶体与非晶体之间的转变。 ☒ ×
11. 对于相同的体系, 非均匀成核速率 \leq 均匀成核速率。 ☒ ×
12. 烧结是一个包含了多种物理变化和化学变化的过程。 ☒ ×

二、选择题: (每小题1.5分, 共18分)

1. 晶体中的某一晶面在三个结晶轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$, 那么该晶面的晶面指数为 116。
a. (2 3 6) b. (3 2 6) c. (3 2 1) d. (1 2 3)
2. 刃位错的位错线 垂直 位错的滑移方向 (柏格斯矢量 b)。
a. 相互平行 ☒ b. 相互垂直 c. 没有一定的关系 d. 相交
3. 高岭石属于层状硅酸盐结构, 其结构特征是 二八型。
a. 二八型三八面体结构 b. 三层型三八面体结构
c. ☒ 二八型二八面体结构 d. 三层型二八面体结构
4. 在正尖晶石结构 (AB_2O_4) 中, O^{2-} 作立方密堆, 而二价正离子占据 四面体 空隙, 三价正离子占据 八面体 空隙。
a. $1/2$ 的四面体空隙 ☒ b. $1/2$ 的八面体空隙
c. $1/8$ 的四面体空隙 d. $1/8$ 的八面体空隙

5. UO_2 在氧化性气氛中,可能形成_____型非化学计量化合物。
a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 ☒ c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙
6. 熔体是_____的混合物。
a. 相同聚合度的聚合物和游离碱 ☒ b. 不同聚合程度的各种聚合物
c. 各种低聚物 d. 各种高聚物
7. 三元系统相图中的连线规则,可以用来判断三元相图中_____。
a. 界线的性质 b. 无变量点的性质
c. 化合物的性质 ☒ d. 界线上的温度最高点
8. 离子晶体通常借助表面离子的极化变形和重排来降低其表面能,对于下列离子晶体的表面能,最小的是_____。
a. CaF_2 b. PbF_2 ☒ c. PbI_2 d. BaSO_4 e. SrSO_4
9. 在硅酸盐玻璃中,与玻璃形成温度 T_g 相对应的粘度为_____。
a. $10^5 \text{ dpa}\cdot\text{s}$ b. $10^9 \text{ dpa}\cdot\text{s}$ c. $10^{11} \text{ dpa}\cdot\text{s}$ ☒ d. $10^{13} \text{ dpa}\cdot\text{s}$
10. 在 BaO 和 TiO_2 合成 BaTiO_3 时,在一定条件下可以生成 $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$; $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$; $\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2$; $\text{BaO} \cdot 3\text{TiO}_2$; $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$ 五种化合物,在此系统中的独立组分数应是_____。
a. 1 ☒ b. 2 c. 3 d. 4 e. 5
11. 凝固相变时,非均匀成核位垒与接触角 θ 有关,当_____时,非均匀成核位垒比均匀成核位垒降低一半。
a. $\theta = 0^\circ$ b. $\theta = 45^\circ$ ☒ c. $\theta = 90^\circ$ d. $\theta = 180^\circ$
12. 在烧结过程中,只改变气孔形状而不引起坯体致密化的传质方式是_____。
a. 晶格扩散 b. 流动传质 ☒ c. 蒸发-凝聚 d. 溶解-沉淀

三、填空题: (每小题3分, 其中第3、11小题5分, 共37分)

1. 对应于七大晶系可能存在的空间格子形式共有 14 (A) 种, 其中立方晶系的空间格子形式有 3 (B) 种。

2. 在面心立方和体心立方晶体结构中, 对应的密排面分别是 (111) (A) 和 (110) (B)。

3. 当有少量的 YF_3 掺杂到 CaF_2 中时, 写出可能存在的缺陷反应方程式及其固溶式,

缺陷反应方程式: _____ (A) 和 _____ (B);

对应的固溶式: _____ (C) 和 _____ (D)

4. 形成连续置换型固溶体的条件是 离子半径相近 (A)、电价相等 (B)、晶体结构相同 (C) 和 晶格能相近 (D)。

5. 硅酸盐玻璃的通性有 各向同性 (A)、介电性 (B)、热膨胀性 (C) 和 导热性 (D)。

6. 粘土泥浆胶溶的条件是: 电解质 (A)、机械搅拌 (B) 和 温度 (C)。

7. 晶界构型主要取决于 晶粒大小 (A) 和 晶界能 (B) 之间的相对大小。

8. 水型物质相图的特点是:

9. 本征扩散是由 空位 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 原子迁移能 和 空位形成能 两部分组成, 本征扩散系数与温度的关系式为: $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ 。

10. 熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 晶核形成 然后就是 晶体长大 过程。均匀成核的成核速率由 (C) 因子和 (D) 因子所决定的。

11. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y , 分别为 (A)、(B)、(C) 和 (D)。

四、论述题: (每小题9分, 共36分; 任选四题, 如果全做只取前四题)

1. 比较晶胞和单位平行六面体, 并简述晶胞与对应单位平行六面体之间的关系。

2. 简述热缺陷产生的原因, 及其热缺陷的基本形式和特点。

3. 简述二个常用的固相反应扩散动力学方程, 以及二者之间的主要差异。

4. 简述固相烧结和液相烧结的主要类型与特点, 以及固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处?

5. 何为晶粒生长与二次再结晶? 简述造成二次再结晶的原因及其防止的方法。

五、计算题: (每小题9分, 共27分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 已知金刚石晶胞中最邻近的C原子间距为 0.1544nm , 试求出金刚石的晶胞参数。

2. 当锗晶体由 600°C 降低至 300°C 时, 锗晶体中肖特基缺陷 (空位) 的平衡浓度相应地降低了六个数量级, 试计算锗晶体的肖特基缺陷形成能。(气体常数 R 为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)。

3. 硅酸铅 PbSiO_4 玻璃的密度为 $7.36\text{g}/\text{cm}^3$, 求这种铅玻璃中氧的密度为多少? 如果将它与熔融石英玻璃 (密度为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$) 中的氧密度相比较, 试指出在这种铅玻璃中铅离子所在的位置。(其中原子量分别为 $\text{O}:16$, $\text{Si}:28$, $\text{Pb}:207$)

4. 在制造 Al_2O_3 陶瓷时, 原料的粒度为 $2\mu\text{m}$ 。在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$, 则在同一烧结温度下保温 2 小时后, 晶粒尺寸为多少 μm ? 为抑制晶粒生长在原料粉末中加入 $0.2\%\text{MgO}$, 并在同样的烧结温度下保温 2 小时, 则晶粒尺寸为多少 μm ?

南京工业大学 2009 年硕士研究生入学考试初试试卷

考试课目: 材料物理化学 (本试题150分, 3小时)

适用学科、专业: 材料学、材料物理与化学、材料加工工程

(注意: 答题内容均需写在答题纸上, 在试卷上答题一律无效! 但作图题画在试卷上)

一、是非题 (每小题1分, 共12分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

- ✓ ① 在宏观晶体中只存在32种不同的对称型。
- ✓ 2. 在正交晶系中, (001)面必定垂直于(110)面。
- × 3. 鲍林规则适用于所有的晶体结构。
- × 4. 固溶体是一种溶解了杂质组份的非晶态固体。
- ✓ 5. 真实晶体在高于0K的任何温度下, 一定存在有热缺陷。
- × 6. 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。
- ✓ 7. 低价阳离子饱和的粘土, 其 ζ -电位高于高价阳离子饱和的粘土。
- × ⑧ 三元相图中的三元无变量点都有可能成为析晶结束点。
- × 9. 体系中的质点发生扩散时, 质点总是从高浓度处向低浓度处扩散。
- ✓ 10. 杨德尔方程比金斯特林格方程的适用范围小。
- ✓ ⑪ 晶胚的临界半径 r_k 随着 ΔT 的增大而减小。
- × 12. 有液相存在的烧结过程称为液相烧结。

二、选择题: (每小题1.5分, 共18分)

- 1. 在七大晶系中属于高级晶族的晶系有_____。
a. 1个 b. 2个 c. 3个 d. 4个
 - 2. 点群为 $L^6_6L^2_7PC$ 的晶体结构属于_____晶系。
a. 立方 b. 六方 c. 四方 d. 正交
 - 3. 金刚石的晶体结构为 (A) o_c , 其中碳原子的配位数是 e (B) _____。
a. 面心立方格子 b. 简单立方格子 c. 体心立方格子
d. 3 e. 4 f. 6 g. 8
 - 4. 高岭石属于_____的硅酸盐。
a. 链状结构 b. 层状结构 c. 架状结构 d. 岛状结构
- 在下列几类晶体中, 形成间隙型固溶体的次序是_____。
- a. 沸石 > CaF_2 > TiO_2 > MgO b. MgO > TiO_2 > CaF_2 > 沸石
 - c. CaF_2 > TiO_2 > MgO > 沸石 d. TiO_2 > MgO > CaF_2 > 沸石

6. 大多数固相反应处于 b。
- b a. 化学反应动力学范围 b. 扩散动力学范围 c. 过渡范围
7. 水型物质在熔融成液态时，其体积发生 b 现象。
- b a. 膨胀 b. 收缩 c. 不变
8. 在低温下，一般固体材料中发生的扩散是 b。
- b a. 本征扩散 b. 非本征扩散 c. 无序扩散
9. 与玻璃软化温度(T_g)相对应的粘度为 b。
- b a. $10^5 \text{ dpa}\cdot\text{s}$ b. $10^9 \text{ dpa}\cdot\text{s}$ c. $10^{11} \text{ dpa}\cdot\text{s}$ d. $10^{13} \text{ dpa}\cdot\text{s}$
10. 容易形成玻璃的物质往往具有 c 之类的键型。
- c a. 离子键 b. 金属键 c. 极性共价键 d. 共价键
11. 菲克第一定律可直接用于求解 a 的问题。
- a a. 稳定扩散 b. 不稳定扩散 c. 任何扩散
12. 在同一体系和相同的过冷度下，非均匀成核速率总是 a 均匀成核速率。
- a a. 大于或等于 b. 小于或等于 c. 等于 d. 不一定

三、填空题：(每小题2.5分，其中第3、10小题4分，共28分)

1. 晶体具有 (A)、(B)、(C) 和 (D) 等基本性质。
自同性、均一性、各向异性、对称性、最小内能和最大稳定性。
2. 空间群是指 晶体中所有原子在空间中的排列方式，晶体结构中可能出现的空间群有 (B) 种。
3. 当有少量的CaO掺杂到 ThO_2 中时，写出可能存在的缺陷反应方程式及其固溶式，
缺陷反应方程式：(A) 和 (B)； $\text{CaO} \xrightarrow{\text{ThO}_2} \text{Ca}_{\text{Th}}^{''} + \text{V}_{\text{O}}^{..} + \text{O}_2^x$
对应的固溶式：(C) 和 (D)。 $> \text{CaO} \xrightarrow{\text{ThO}_2} (\text{Ca}_{\text{Th}}^{''} + \text{O}_i^{..}) + 2\text{O}_2^x$
4. 熔体是物质在液相温度以上存在的一种高能量状态，熔体在冷却的过程中可以出现 (A)、(B) 和 (C) 三种不同的相变过程。
5. 根据扩散的热力学理论，扩散过程的推动力是 (A)，而发生逆扩散的条件是 (B)。
扩散系数随温度升高而增大， $D \propto \exp(-Q/RT)$ 。
6. 润湿是固-液界面上的重要行为，改善润湿的方法有 去除表面氧化物、改变表面能 和 降低界面能 等。
7. 马氏体相变具有以下的一些特征：不可逆性、取向关系、无扩散性 和 速度极快 等。
8. 可逆多晶转变的特点是：转变温度高于两种晶型的熔点。
9. 二次再结晶是指 (A)；造成二次再结晶的原因有 (B)、(C) 和 (D) 等。
例如：大晶粒在细晶基体中长大，原始晶粒尺寸不均匀，杂质分布不均。

10. 固态烧结的主要传质方式有 蒸发-凝聚 (A)、扩散 (B)，而液相烧结的主要传质方式有 溶解-沉淀 (C) 和 毛细管流动 (D)。这四种传质过程的 $\Delta L/L$ 与烧结时间的关系依次为 0 (E)、 $k \cdot r^{-1} \cdot t^{1/2}$ (F)、 $k \cdot r^{-1} \cdot t$ (G) 和 $k \cdot r^{-2} \cdot t^{3/2}$ (H)。

四、名词解释：(每小题5分，共20分；任选四题，如果全做只取前四题)

1. 单位平行六面体
2. 组份缺陷
3. 玻璃分相
4. 切线规则
5. 正尖晶石结构
6. 网络形成体

五、计算题：(每小题8分，共24分；任选三题，如果全做只取前三题)

1. 试计算 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y ，以及该玻璃结构中的非桥氧百分数。
2. 当在 CaF_2 中加入 20mol% 的 YF_3 ，并形成固溶体时，实验测得固溶体的密度为 3.64g/cm^3 ，这时的晶格参数为 $a=0.55\text{nm}$ ，通过计算说明这种固溶体的类型。
(其中原子量分别为 $\text{Y}:88.9$ ， $\text{Ca}:40.0$ ， $\text{F}:19.0$)。
3. 在非化学计量化合物 Fe_xO 中，其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.1$ ，求非化学计量化合物 Fe_xO 中的空位浓度以及 x 值是多少？
4. 设有一个平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的粉末压块，若经 2 小时烧结后，颈部增长率 $x/r=0.1$ 。如果不考虑晶粒生长，将坯体烧结至颈部增长率 $x/r=0.2$ 时，试比较分别通过扩散传质和流动传质方式，各需要多少时间？

$$x = k \cdot r^{-1} \cdot t^{1/2}$$

$$x = k \cdot r^{-1} \cdot t$$

六、论述题：(每小题10分，共30分；任选三题，如果全做只取前三题)

1. 简述产生非化学计量化合物结构缺陷的原因，并说明四种不同类型非化学计量化合物结构缺陷的形成条件及其特点。
金属氧化物：金属离子价态变化；非金属氧化物：非金属离子价态变化
2. 为什么在立方晶系中存在原始格子、面心格子和体心格子，而没有底心格子存在？
3. 何为本征扩散和非本征扩散？并讨论两者之间的区别。
4. 试比较固相烧结与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。

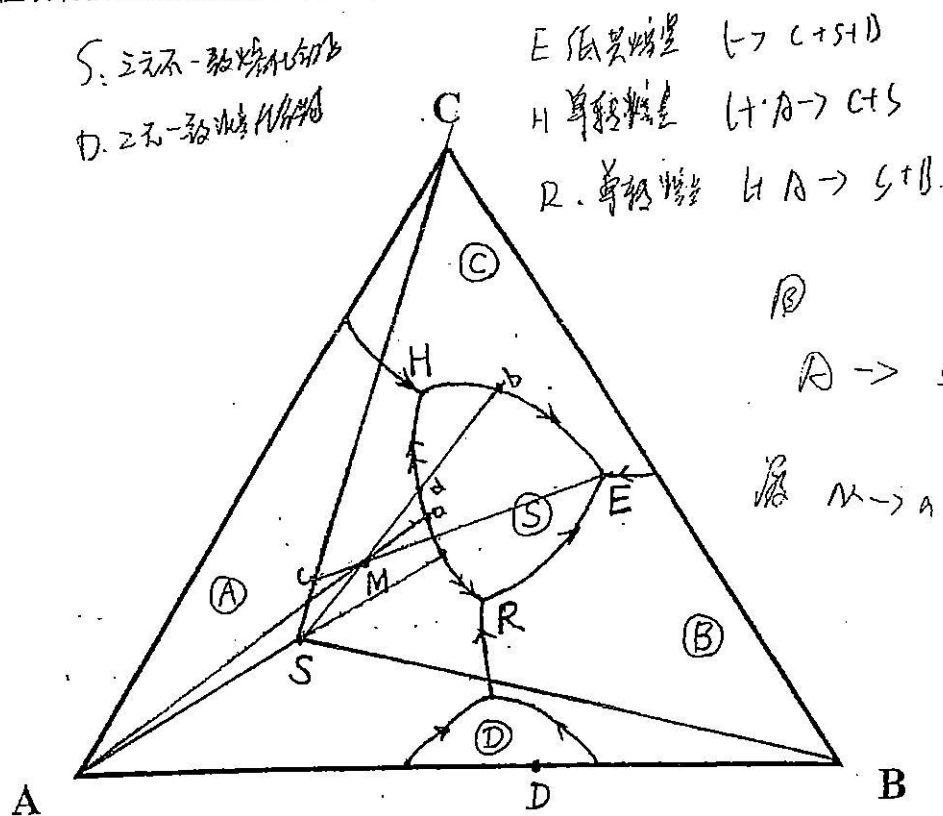
考生编号: 102919210100110
准考证号:

姓名: 王科

考试科目: 材料物理化学

七、相图分析 (18分) (ABC三元相图如下, 本题作图部分直接画在图中)——

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。
3. 指出化合物 S、D 的性质。
4. 说明 E、H、R 点的性质, 并列出相变式。
5. 分析 M 点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化, 并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数)。



南京工业大学 2008 年硕士研究生入学考试初试试卷

考试课目: 材料物理化学 (本试题150分; 3小时)

适用学科、专业: 材料学、材料物理与化学、材料加工工程

(注意: 答题内容均需写在答题纸上, 在试卷上答题一律无效! 但作图题画在试卷上)

一、是非题 (每小题1分, 共15分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

- √1. 在宏观晶体中进行对称操作时晶体的中心点是不动的。✓
- √2. 晶面在三个坐标轴上的截距之比一定为一简单的整数比。✓
- √3. 微观对称要素的核心是平移轴。✓
- √4. 螺位错的位错线平行于滑移方向。✓
- ×5. 玻璃在常温下能长期稳定存在, 因而它是热力学稳定态。×
- ×6. 化学组成不同的晶体其结构也一定不同。× NaCl MgO 均为 NaCl 型结构
- √7. 相图表示的是体系的热力学平衡状态。✓
- ×8. 有序-无序转变是指晶体与非晶体之间的转变。×
- ×9. 大多数固相反应是由界面上的化学反应速度所控制的。×
- ×10. 烧结是一个包含了多种物理和化学变化的过程。×
- ×11. 在低温时, 一般固体材料中发生的扩散是本征扩散。× 非~
- ×12. 在固液界面的润湿中, 增加固体表面的粗糙度, 就一定有利于润湿。×
- ×13. 扩散过程的推动力是浓度梯度。× 化学势梯度
- ×14. 硅酸盐熔体的粘度随碱金属氧化物含量的增加而迅速增大。× 减小
- ×15. 烧结过程的推动力是晶界能大于表面能。× 晶界能 < 表面能

二、选择题: (每小题1.5分, 共18分)

1. 在尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 结构中, O^{2-} 作立方密堆, Mg^{2+} 离子填入 C。
 A_2O_4 $B \sim (B(AB)_4)_4$
 a. 1/2 的四面体空隙 b. 1/2 的八面体空隙
 c. 1/8 的四面体空隙 d. 1/8 的八面体空隙
2. 在正交晶系中, 可能存在的空间格子类型为 d。
 a. P, I, C b. P, I, F c. P, C, F d. P, F, I, C
3. 高岭石属于层状硅酸盐结构, 其结构特征是 C。
 a. 二层型三八面体结构 b. 三层型三八面体结构
 c. 二层型二八面体结构 d. 三层型二八面体结构 层状
4. 在非化学计量化合物 $Cd_{1-x}O$ 中存在的非化学计量结构缺陷类型是 d。
 $Fe_{1-x}O$
 a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙
5. 在各种层状硅酸盐结构中, 晶胞参数相近的是 a。
 a. a_0 和 b_0 b. a_0 和 c_0 c. c_0 和 b_0 d. c_0

6. 离子晶体通常借助表面离子的极化变形和重排来降低其表面能, 对于下列离子晶体的表面能, 最小的是 C :

- a. CaF_2 b. PbF_2 c. PbI_2 d. BaSO_4 e. SrSO_4

7. 熔体是 b 的混合物

- a. 相同聚合度的聚合物和游离碱 b. 不同聚合程度的各种聚合物
c. 各种低聚物 d. 各种高聚物

8. 与玻璃形成温度 T_g 相对应的粘度为 d .

- 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. $10^{13} \text{ dpa}\cdot\text{s}$

9. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中:

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质 (A) C ;

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质 (B) A .

- a. 发生偏聚 b. 浓度不改变 c. 浓度趋于均匀

10. 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 C .

- a. 扩散传质 b. 流动传质 c. 蒸发-凝聚传质 d. 晶界扩散

11. 在固相反应的计算中, 金斯特林格方程比杨德尔方程的适用范围宽, 两者最大的差别是 C .

- a. 计算方法不同 b. 前者以不稳定扩散方程求解 c. 几何模型不同

12. 在三元凝聚系统相图中, 若存在有 n 条界线, 则此相图中存在的连线数必是 C .

- a. $(n+1)$ 条 b. $(n-1)$ 条 c. n 条 d. 没有

三、填充题: (1-8每小题2分, 9-12每小题3分, 共28分)

1. 鲍林规则适用于 离子 晶体结构。

2. 晶体的本质是 质点按空间周期性重复排列

3. 选取空间点阵的单位平行六面体时, 其首要原则是 对称性。选择时, 应选平行六面体, 满足晶体的对称性。

4. 同质多晶现象是指 化学成分相同而结构不同

5. 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 的晶体具有 立方晶系 结构。立方晶系有 3 个晶系: 立方晶系、四方晶系、三方晶系。

6. 粘土泥浆胶溶的条件是 电解质、机械搅拌 和 (C) 超声作用。

7. 菲克第一定律适用于求解 (A) 定态扩散 菲克第二定律适用于求解 (B) 非定态扩散。

8. 扩散的空位机构是指 借助空位进行迁移。空位扩散: 空位迁移和进行的扩散。

9. 玻璃具有下列通性: (A)、(B)、(C) 和 (D)。

10. 本征扩散是由 (A) 本征缺陷 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 (B) 不稳定 和 (C) 迁移能

两部分组成, 扩散系数与温度的关系式为: (D) $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right)$

11. 由于 不平衡的扩散 (A) 的结果, 必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”, 组分缺陷的浓度主要取决于: (B) 扩散系数 和 (C) 固溶度

12. 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 $\Delta L/L$ 与烧结时间的关系依次为 (E)、(F)、(G) 和 (H)

$\Delta L/L_0 = 0 \propto t^{1/2} \quad \propto t \quad \propto t^{2/3}$

四、名词解释: (每小题5分, 共20分; 任选四题, 如果全做只取前四题)

1. 晶胞
2. 一级相变
3. 弗伦克尔 (Frenkel) 缺陷
4. 连线规则 连线或延长线与相图的界线(延长线)交点, 就是该温度最高点
5. 均匀成核
6. 烧结

五、计算题: (每小题8分, 共24分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 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 和 Y 。

(2) 试写出 20mol% YF_3 掺杂到 CaF_2 中的缺陷反应方程式, 并从结晶化学的观点讨论其合理性; 同时写出对应的固溶式。

$\text{CaF}_2 \xrightarrow{\text{YF}_3} 2\text{Y}_{\text{Ca}}^{2+} + \text{V}_{\text{Ca}}^{2+} + 6\text{F}_{\text{F}}^{-}$

具有面心立方结构的 AB 型化合物晶体, 该 AB 化合物的分子量为 26, 测得其密度为 2.6 g/cm^3 , 据此计算 AB 晶体的晶胞参数。

4. 某一粉末压块, 其粉末平均粒径为 $2 \mu\text{m}$, 烧结至最高温度保温 0.5 小时, 测得晶粒尺寸为 $10 \mu\text{m}$, 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% 晶粒生长抑制剂, 若也保温 2 小时, 晶粒尺寸有多大?

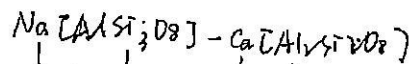
$D^2 - D_0^2 = Kt$

$100 = \frac{1}{2}K$ $D = 20 \mu\text{m}$ $D = 16 \mu\text{m}$

六、论述题: (每小题10分, 共30分; 任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述形成连续置换型固溶体的条件是什么? 并举2个例子。
2. 试以 NaCl 晶胞为例, 说明面心立方密堆中的八面体空隙和四面体空隙的位置和数量。
3. 何为马氏体相变? 并简述马氏体相变的学特征。
4. 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。

1. ①
- ② 具有相同的结构类型
- ③ 电价平衡
- ④ 离子半径相近



南京工业大学 2007 年硕士研究生入学考试初试试卷

考试科目: 材料物理化学 (本试题150分, 3小时)

适用学科、专业: 材料学, 材料物理与化学, 材料加工工程

(注意: 答题内容均需写在答题纸上, 在试卷上答题一律无效! 但作图题画在试卷上)

一、是非题 (16分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

- ✓ 1. 在正交晶系中 (011) 面是平行于a轴的晶面。
- ✓ 2. 存在4根3次轴的晶体必定属于立方晶系。
- ✗ 3. 鲍林规则适用于共价键的晶体结构。
- ✗ 4. 硅酸盐晶体结构中, 按硅氧四面体排列方式的变化, 桥氧数可由1至4变化。
- ✓ 5. 刃位错的位错线垂直于滑移方向。
- ✓ 6. 一般能够实际进行的纯固相反应是放热的。
- ✓ 7. 在写缺陷反应方程时必须保持正确的位置关系。
- ✗ 8. 非化学计量化合物结构缺陷也是一种杂质缺陷。
- ✗ 9. 菲克扩散定律是根据微观扩散特点与规律而总结得出的。
- ✗ 10. 3T图中的临界冷却速度越大, 则意味着熔体越容易形成玻璃。
- ✓ 11. 粘土泥浆的触变性是由于粘土泥浆中存在不完全胶溶。
- ✗ 12. 在固液界面的润湿中, 增加固体表面的粗糙度就一定有利于润湿。
- ✓ 13. 相变过程是一个物理过程。
- ✗ 14. 杨德尔方程比金斯特林格方程的适用范围大。
- ✗ 15. 固相反应速度与反应物的浓度成正比。
- ✗ 16. 晶粒生长与再结晶过程与烧结过程 (即烧结一开始) 同时进行的。

二、选择题: (18分)

1. 空间点阵是对晶体结构中的 d 抽象而得到的。
a. 原子 b. 离子 c. 几何点 d. 等同等
2. 根据整数定律, 晶体结构中的坐标轴应该选取 C 的方向。
a. 相互垂直 b. 密排面 c. 晶体中行列
3. 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 的晶体结构属于 a(A) 晶族, d(B) 晶系。
a. 高级 b. 中级 c. 低级 d. 等轴 e. 六方 f. 四方 g. 正交
4. 在非化学计量化合物 ZrO_{2-x} 中存在的晶格缺陷是 A。
a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙
5. $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 的晶体属于 d 晶系。
a. 立方 b. 六方 c. 四方 d. 正交

9. 在固-液界面的润湿中, 改善润湿的方法有 去除表面吸附膜 (A)、提高颗粒活性 (B) 和 降低固液界面能 (C)。
10. 斜长石 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 与钙长石 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 可以形成 连续固溶体 型固溶体, 其中斜长石中的 Na^+ (B) 和钙长石中的 Ca^{2+} (C) 可以相互替代。
11. 马氏体相变的结晶学特征表现为: 存在孪生膜、孪生面 和 孪生带 等。
12. 有一原始粒径为 5 微米的坯体, 烧结 2 小时后 $x/r=0.1$, 若烧结至 $x/r=0.2$ (不考虑晶粒生长), 则分别由四种典型的传质方式 蒸发-凝聚 (E)、溶解-沉淀 (F)、表面扩散 (G) 和 晶界扩散 (H) 进行烧结时, 各需要烧结时间 (E)、(F)、(G) 和 (H)。
溶解-沉淀 16h 64h 8h 12h

四、名词解释: (16分) (任选四题, 如果全做只取前四题)

- | | |
|-----------|--------------|
| 1. 同质多晶 | 2. 一级相变 |
| 3. 组份缺陷 | 4. 粘土胶体的电动电位 |
| 5. 反尖晶石结构 | 6. 相图中的自由度 |

五、计算题: (24分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

- 一种玻璃的化学组成为: 24mol% Na_2O 、12 mol% Al_2O_3 、64 mol % SiO_2 。试计算该玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。
- Pb 是面心立方结构, 原子半径为 0.1750nm, 求它的单位晶胞体积。
- 非化学计量化合物缺陷浓度与周围气氛的性质、分压有关, 当增大氧气分压时, 通过计算说明 Zn_{1-x}O 和 TiO_{2-x} 的密度将发生什么样的变化?
- 在制造 Al_2O_3 陶瓷时, 原料的粒度为 $2\mu\text{m}$ 。在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$ 。则在同一烧结温度下保温 2 小时后, 晶粒尺寸为多少 μm ? 为抑制晶粒生长在原料粉末中加入 0.2% MgO , 并在同样的烧结温度下保温 2 小时, 则晶粒尺寸为多少 μm ?

六、论述题: (30分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

- 简述泥浆胶溶的机理, 以及泥浆胶溶必须具备的条件。
- 试从结构上比较硅酸盐晶体与硅酸盐玻璃的区别。
- 何为本征扩散与非本征扩散? 并讨论两者的扩散系数、扩散活化能和特点。
- 何为晶粒生长与二次再结晶? 简述晶粒生长与二次再结晶的区别。并根据晶粒的极限尺寸讨论晶粒生长的过程。

b6. 熔体是 _____ 的混合物。

- a. 相同聚合度的聚合物和游离碱
c. 各种低聚物

- b. 不同聚合程度的各种聚合物
d. 各种高聚物

b7. 在 UO_2 晶体中, O^{2-} 的扩散是按 _____ 机制进行的。

- a. 空位 b. 间隙 c. 掺杂点缺陷

C8. 液固相变时, 非均匀成核位垒与接触角 θ 有关, 当 _____ 时, 非均匀成核位垒比均匀成核位垒降低一半。

- a. $\theta=0^\circ$ b. $\theta=45^\circ$ c. $\theta=90^\circ$ d. $\theta=180^\circ$

C9. 三元系统相图中, 若存在有 n 条界线, 则此系统相图中能连接出 _____ 连线。

- a. 3 b. $n-1$ c. n d. $n+1$

C10. 在烧结过程中, 只使坯体的强度逐渐增加, 而坯体不发生收缩的传质方式是 _____。

- a. 晶格扩散 b. 流动传质 c. 蒸发-凝聚 d. 溶解-沉淀

11. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非

理想混合体系中:

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质 C(A) :

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质 a(B) :

- a. 发生偏聚 b. 浓度不改变 c. 浓度趋于均匀

b12. 大多数固相反应处于

- a. 化学反应动力学范围 b. 扩散动力学范围 c. 过渡范围

三、填空题: (28分)

1. 对应于七个晶系可能存在的有利格子形式有 14 种。

2. 晶胞是 能够反映晶格特征的最小几何单元, 其 形状和大小 与对应的单位平行六面体一致。

3. 在等大球体的最紧密堆积中, 立方紧密堆积的排列方式是 ABCA..., 其密排面应平行于 (C/D)。当由 n 个球构成立方紧密堆积时, 其四面体空隙数为

(C) 2n, 八面体空隙数为 (D)。

4. 立方晶系中不可能存在底心格子的原因是 底心格子不存在(根据消光) 若底心格子存在, 则不符合对称性。

5. 晶体结构与它的 化学成分、原子半径 和 键合性质 有关。

6. 当有 6mol% 的 MgO 加入到 UO_2 晶格中形成置换型固溶体, 试写出其缺陷反应方程式 $\text{MgO} \xrightarrow{\text{UO}_2} \text{Mg}^{2+} + \text{V}_\text{O}^{2+} + \text{O}_2$ 和固溶式 $\text{U}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_{2.06}$ 。

7. 玻璃具有各向同性的原因是 玻璃结构长程无序, 宏观上表现各向同性。

8. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度 $T_g(A)$ 和 $T_f(B)$, 与这两个特征温度相对应的粘度分别为 $10^{13} \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 和 $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ 。

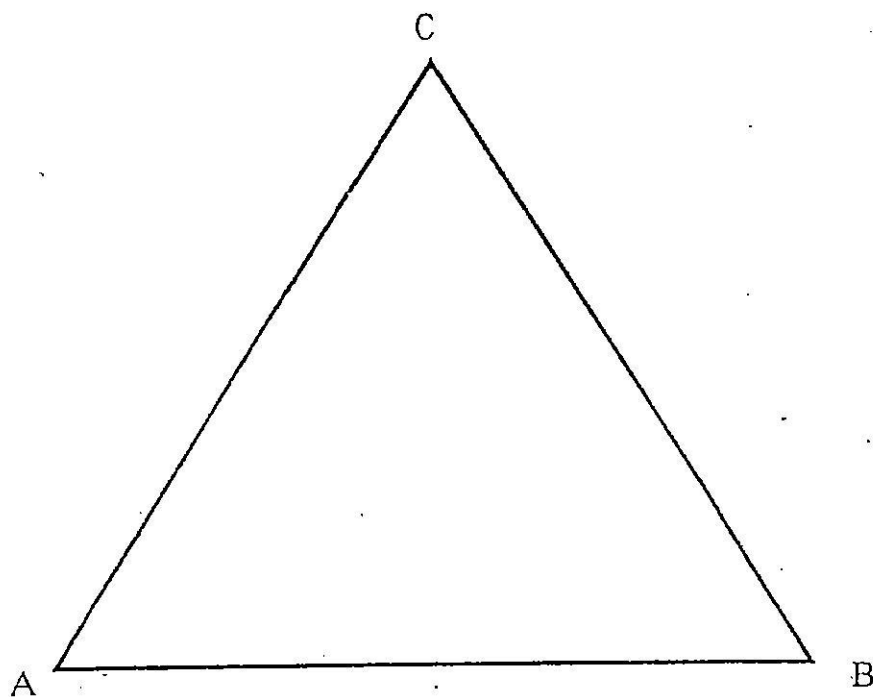
准考证号：

姓名：

考试科目：材料物理化学（材料学、材料物理与化学、材料加工工程专业）

七、相图分析（18分）（ABC三元相图如下，本题作图部分直接画在图中）

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质（共熔界线用单箭头，转熔界线用双箭头）。
3. 指出化合物 S 的性质。
4. 说明 E、F、H 点的性质，并列出相变式。
5. 分析 M 点的析晶路程（表明液、固相组成点的变化，并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数）。



南京工业大学 2006 年硕士研究生入学考试初试试卷

考试科目: 材料物理化学 (本试题150分, 3小时)

适用学科、专业: 材料学、材料物理与化学、材料加工工程

(注意: 答题内容均需写在答题纸上, 试卷上答题一律无效! 但作图题画在试卷上)

一、是非题 (15分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

- × 1. 在立方晶系中, (111)面是密排面。✓
- × 2. 金刚石结构是立方面心格子, 所以金刚石中的碳是按立方密堆形式排列的。✓
- × 3. 在空间点阵中平移轴的数目是有限的。✓
- ✓ 4. 在正尖晶石结构中二价正离子占据四面体空隙, 三价正离子占据八面体空隙。✓
- × 5. 化学组成不同的物质其晶体结构类型也一定不相同。✓
- ✓ 6. 晶体中热缺陷浓度只是温度的函数与晶体中杂质含量无关。✓
- ✓ 7. 非晶态固体的结构特点是近程有序、远程无序。✓
- × 8. 玻璃在常温下能长时间稳定存在, 因而它是热力学稳定态。✓
- ✓ 9. 菲克第二定律适用于求解不稳定扩散问题。✓
- ✓ 10. 相图所表示的是热力学平衡状态。✓
- ✓ 11. 在多晶体中, 晶界往往是质点的快速扩散通道。✓
- ✓ 12. 水型物质在熔融成液态时体积是收缩的。✓
- × 13. 在讨论固相反应时, 仍然可以用浓度这个概念。✓
- × 14. 对于相同的体系, 非均匀成核速率 \leq 均匀成核速率。✓
- × 15. 烧结过程的推动力是晶界能 $>$ 表面能。✓

二、选择题: (15分)

1. 某一晶面在三个结晶轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$, 那么该晶面的晶面指数为 321。
a. (2 3 6) b. (3 2 6) c. (3 2 1) d. (1 2 3)
2. 柏格斯矢量 \vec{b} 与位错线 B 的位错称为刃位错。
a. 相互平行 b. 相互垂直 c. 没有一定的关系 d. 相交
3. 点群为 L^6L^27PC 的晶体结构属于 b 晶族, e 晶系。
a. 高级 b. 中级 c. 低级 d. 等轴 e. 六方 f. 四方 g. 正交
4. 在非化学计量化合物 $Zn_{1-x}O$ 中存在的晶格缺陷是 D。
a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙
5. 粘土泥浆胶溶必须使介质呈 (A) B 还必须使 (B) A 价阳离子交换粘土中原来吸附的阳离子。
a. 酸性 b. 碱性 c. 中性 d. 一价 e. 二价 f. 三价

6. 熔体是 不同聚合度的各种聚合物的混合物。

- a. 相同聚合度的聚合物和游离碱
c. 各种低聚物

b. 不同聚合度的各种聚合物

d. 各种高聚物

7. 在 UO_2 晶体中, O^{2-} 的扩散是按 间隙 机制进行的。

- a. 空位
b. 间隙
c. 掺杂点缺陷

8. 液固相变时, 非均匀成核位垒与接触角 θ 有关, 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 非均匀成核位垒比均匀成核位垒降低一半。

- a. $\theta = 0^\circ$
b. $\theta = 45^\circ$
c. $\theta = 90^\circ$
d. $\theta = 180^\circ$

9. 三元系统相图中, 若存在有 n 条界线, 则此系统相图中能连接出 $n-1$ 连线。

- a. 3
b. $n-1$
c. n
d. $n+1$

10. 在烧结过程中, 只使坯体的强度逐渐增加, 而坯体不发生收缩的传质方式是 溶解-沉淀。

- a. 晶格扩散
b. 流动传质
c. 蒸发-凝聚
d. 溶解-沉淀

11. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中:

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质 浓度趋于均匀。

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质 发生偏聚。

- a. 发生偏聚
b. 浓度不改变
c. 浓度趋于均匀

12. 大多数固相反应处于 扩散动力学范围。

- a. 化学反应动力学范围
b. 扩散动力学范围
c. 过渡范围

三、填空题: (28分)

1. 对应于七个晶系可能存在的空间格子形式有 14 种。

2. 晶胞是 晶体中最小的重复单元, 其 (B) 形状 和 (C) 大小 与对应的单位平行六面体一致。

3. 在等大球体的最紧密堆积中, 立方紧密堆积的排列方式是 ABCABC, 其密排层面应平行于 (D) 111。当由 n 个球构成立方紧密堆积时, 其四面体空隙数为 (C) $2n$, 八面体空隙数为 (D) n 。

4. 立方晶系中不可能存在底心格子的原因是 底心格子中新增底心格子, 则立方晶系将不再保持立方晶系的特征。

5. 晶体结构与它的 化学成分、键合性质 和 相变历史 有关。

6. 当有 6mol% 的 MgO 加入到 UO_2 晶格中形成置换型固溶体, 试写出其缺陷反应方程式 $\text{MgO} \xrightarrow{\text{UO}_2} (\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) + \text{V}_{\text{O}}^{2+}$ 和固溶式 $\text{U}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ 。

7. 玻璃具有各向同性的原因是 玻璃是非晶态固体, 在宏观上表现为各向同性。

8. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度 $T_g(A)$ 和 $T_f(B)$, 与这两个特征温度相对应的粘度分别为 $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

9. 在固-液界面的润湿中, 改善润湿的方法有 (式) 提高固体的表面能 和 降低液体的表面能。
10. 斜长石 $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ 与钙长石 $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 可以形成 连续固溶体 型固溶体, 其中斜长石中的 Na^+ 和 Si^{4+} 和钙长石中的 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 可以相互替代。
11. 马氏体相变的结晶学特征表现为: 形状改变、体积膨胀 和 孪生。
12. 有一原始粒径为 5 微米的坯体, 烧结 2 小时后 $x/r=0.1$, 若烧结至 $x/r=0.2$ (不考虑晶粒生长), 则分别由四种典型的传质方式 蒸发-凝聚、扩散传质、晶界传质 和 液相传质 进行烧结时, 各需要烧结时间 16小时、4小时、8小时 和 28小时。

四、名词解释: (16分) (任选四题, 如果全做只取前四题)

1. 同质多晶
2. 一级相变
3. 组份缺陷
4. 粘土胶体的电动电位
5. 反尖晶石结构
6. 相图中的自由度

五、计算题: (24分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 一种玻璃的化学组成为: 24mol% Na_2O 、12 mol% Al_2O_3 、64 mol % SiO_2 , 试计算该玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。
2. Pb 是面心立方结构, 原子半径为 0.1750nm, 求它的单位晶胞体积。
3. 非化学计量化合物缺陷浓度与周围气氛的性质、分压有关, 当增大氧气分压时, 通过计算说明 Zn_{1+x}O 和 TiO_{2-x} 的密度将发生什么样的变化?
4. 在制造 Al_2O_3 陶瓷时, 原料的粒度为 $2\mu\text{m}$ 。在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$, 则在同一烧结温度下保温 2 小时后, 晶粒尺寸为多少 μm ? 为抑制晶粒生长在原料粉末中加入 0.2% MgO , 并在同样的烧结温度下保温 2 小时, 则晶粒尺寸为多少 μm ?

六、论述题: (30分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述泥浆胶溶的机理, 以及泥浆胶溶必须具备的条件。
2. 试从结构上比较硅酸盐晶体与硅酸盐玻璃的区别。
3. 何为本征扩散与非本征扩散? 并讨论两者的扩散系数、扩散活化能和特点。
4. 何为晶粒生长与二次再结晶? 简述晶粒生长与二次再结晶的区别。并根据晶粒的极限尺寸讨论晶粒生长的过程。

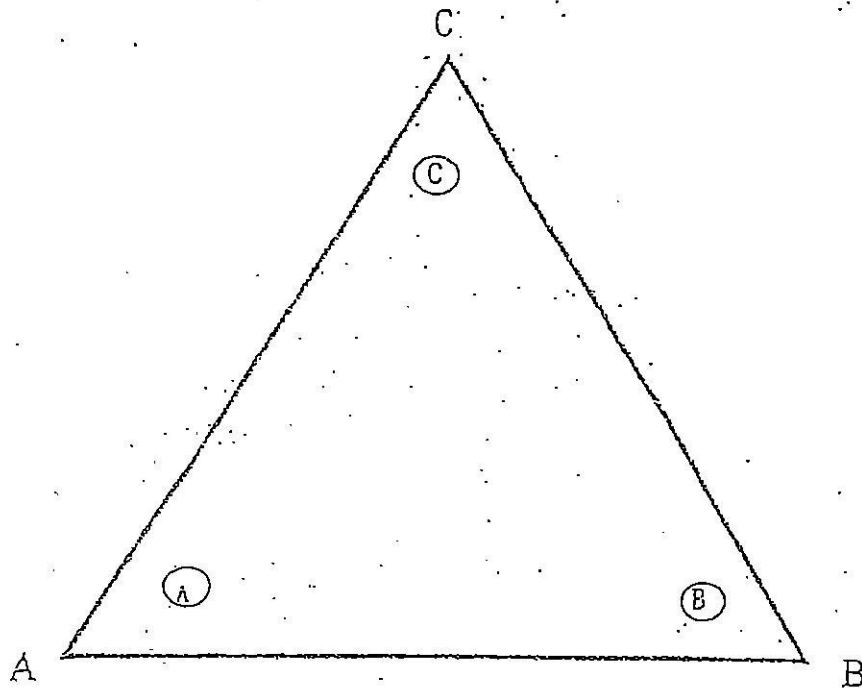
准考证号:

姓名:

考试科目: 材料物理化学 (材料学、材料物理与化学、材料加工工程专业)

七、相图分析 (18分) (ABC三元相图如下, 本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。
3. 指出化合物 S_1 和 S_2 的性质。
4. 说明E、F、H点的性质, 并列相变式。
5. 分析 M点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化, 并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度)。



2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：材料物理化学

适用专业：材料学、材料物理与化学、材料加工工程

一、是非题 (15 分) (正确的打“√”，错误的打“×”)

1. 在正交晶系中，(001) 面必定与 (110) 面垂直。√
2. 金刚石、石墨和纳米碳管是碳的同素异性体。√
3. 在立方晶系中可能存在的空间格子类型有 F、I、C 三种。×
4. 立方晶系的对称特点是具有 4 根 3 次轴。√
5. 在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心。√
6. 固溶体是一种溶解了杂质组分的非晶态固体。×
7. 只要在 OK 以上晶体中总是存在着点缺陷。√
8. CVD 法制备的非晶态硅也具有玻璃的四个通性。×
9. 菲克第一定律适用于求解不稳定扩散问题。×
10. 有序-无序转变是指晶体与非晶体之间的转变。×
11. 晶胚的临界半径 r_k 随着 ΔT 的增大而减小，相变愈易进行。√
12. 在固液界面的润湿中，增加固体表面的粗糙度，就一定有利于润湿。×
13. 在晶体的生长过程中，必须要有过冷度存在。×
14. 对于相同的体系，非均匀成核位垒 高于 均匀成核位垒。×
15. 液相烧结是指有液相存在的一种烧结过程。×

二、选择题 (15 分)

1. 晶体结构中一切对称要素的集合称为 d。
(a) 对称型 (b) 点群 (c) 微观对称的要素的集合 (d) 空间群
2. 螺位错的位错线与滑移方向之间 a。
(a) 相互平行 (b) 相互垂直 (c) 没有一定的关系
3. 高岭石属于层状硅酸盐结构，其结构特征是 2:1 型三八面体结构。
(a) 二层型三八面体结构 (b) 三层型三八面体结构
(c) 二层型二八面体结构 (d) 三层型二八面体结构
4. 在正尖晶石型结构中，二价阳离子占据 A 四面体空隙。
(a) 四面体空隙 (b) 八面体空隙

- (c) 立方体空隙 (d) 三方柱空隙
5. 长石属于 斜方 类型的硅酸盐结构。
- (a) 岛状硅酸盐结构 (b) 层状硅酸盐结构
(c) 链状硅酸盐结构 (d) 架状硅酸盐结构
6. 在非化学计量化合物 UO_{2+x} 中存在的晶格缺陷是 氧空位。
- (a) 阴离子空位 (b) 阳离子空位 (c) 阴离子填隙 (d) 阳离子填隙
- 在面心立方晶体结构中, 密排面是 (111) 面。
- (a) $\{001\}$ 面 (b) $\{011\}$ 面 (c) $\{111\}$ 面
8. 大多数固相反应处于 扩散动力学范围。
- (a) 化学反应动力学范围 (b) 扩散动力学范围 (c) 过渡范围
9. 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系相图中有低共熔点 8 个、双升点 7 个、鞍形点 9 个, 按相平衡规律该系统可划分成 15 个三角形。(鞍形点为界线与连线的交点)
- (a) 8 个 (b) 7 个 (c) 9 个 (d) 15 个 (e) 22 个
10. 当由 n 个球构成立方紧密堆积时, 在密堆结构中四面体空隙数为 n 。
- (a) n 个 (b) $2n$ 个 (c) $4n$ 个 (d) $8n$ 个
- 三、填空题: (28 分)
1. 晶胞是 (1) 晶体中最小的重复单元。
2. 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 的晶体结构属于 (2) 立方晶系, (3) 面心立方晶格。
3. 硅酸盐晶体分类的依据是 (4) 硅氧四面体的聚合度。按此分类法可将硅酸盐矿物分为: (5) 岛状硅酸盐, (6) 链状硅酸盐, (7) 层状硅酸盐 和 (8) 架状硅酸盐。
4. 在金红石晶体结构中, 所有的 O^{2-} 按 (9) 立方最紧密堆积 方式进行排列, 其中 Ti^{4+} 填充了 (10) 四面体空隙。
5. 粘土荷电的主要原因有 (11) 晶格取代 和 (12) 表面基团。
6. 粘土泥浆发生触变性的主要原因是: (13) 颗粒间的絮凝作用。
7. 玻璃具有下列通性: (14) 非晶态, (15) 各向同性, (16) 脆性 和 (17) 透明性。
8. 本征扩散是由 (18) 空位 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 (19) 空位形成能 和 (20) 空位迁移能 两部分组成, 扩散系数与温度的关系式为: (21) $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 。
9. 在 (1) $\text{MgO}-\text{SiO}_2$; (2) $\text{CaO}-\text{SiO}_2$; (3) $\text{SrO}-\text{SiO}_2$; (4) $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 这四个系统中, 最容易分相、分相区范围较大的是 (23) $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 。
10. 熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 (24) 均匀成核, 然后是 (25) 晶体生长 过程。均匀成核的成核速率是由 (26) 能量 因子和 (27) 动力学 因子所决定的。
11. 在水的相图中, 与其他一元相图相比的特点是: (28) 三相点位于 0°C 以下。
12. 马氏体相变具有以下的一些特征: (29) 快速, (30) 低温, (31) 无扩散 和 (32) 有形状记忆效应 等。
- 四、名词解释 (20 分) (任选五题, 如果全做只取前五题)

1. 网络形成体

2. 一级相变

3. 肖特基 (Schottky) 缺陷

4. 二次再结晶

5. 反尖晶石结构

6. 同质多晶

7. 点阵点阵

8. 烧结

五、计算题 (24 分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 试计算含 15.5wt% Na_2O 、14wt% CaO 、22.5wt% Al_2O_3 和 45wt% SiO_2 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。(其中原子量分别为 $\text{Na}:23$, $\text{O}:16$, $\text{Ca}:40$, $\text{Al}:27$, $\text{Si}:28$)。

2. CeO_2 为萤石型的结构, 当在 CeO_2 中加入 15mol% 的 CaO 形成固溶体时, 测得固溶体的密度为 $6.54\text{g}/\text{cm}^3$, 这时的晶格参数为 $a = 0.5417\text{nm}$, 通过计算说明这种固溶体的类型。(其中相对原子质量分别为 $\text{O}:16$, $\text{Ca}:40$, $\text{Ce}:140$)。

3. 在 MgO 晶体中, 肖特基缺陷的生成能为 $9.612 \times 10^{-19}\text{J}$ 。如果在 MgO 晶体中含有百万分之一的 Al_2O_3 杂质, 则在 1600°C 时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? ($k = 1.38 \times 10^{-23}$)。

4. 正硅酸铅 PbSiO_4 玻璃的密度为 $7.36\text{g}/\text{cm}^3$, 求这种铅玻璃中氧的密度为多少? 如果将它与熔融石英玻璃 (密度为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$) 中的氧密度相比较, 试指出在这种铅玻璃中铅离子所在的位置。(其中相对原子质量分别为 $\text{O}:16$, $\text{Si}:28$, $\text{Pb}:207$)。

六、论述题 (30 分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述晶粒生长与二次再结晶的特点, 以及造成二次再结晶的原因和防止二次再结晶的方法。

2. 非化学计量化合物结构缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小有关。试分析如果增大周围氧气氛的分压, 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 、 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎么样的变化?

3. 简述固相烧结和液相烧结的主要类型与特点, 以及固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处?

4. 简述无扩散型相变的特点是什么?

七、相图分析 (18 分) ($A-B-C$ 三元相图如图 24-1 所示, 本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。

2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。

3. 指出化合物 S_1 和 S_2 的性质。

4. 说明 E 、 F 、 H 点的性质, 并列相变式。

5. 分析 M 点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化, 并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数)。

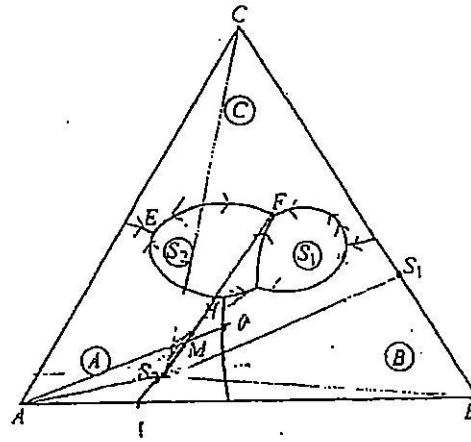


图 24-1 第七题图

试卷二十三

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：材料物理化学

适用专业：材料学、材料物理与化学、材料加工工程

一、是非题 (15 分) (正确的打“√”，错误的打“×”)

- ✓1. 在四方晶系中，(100) 面必定与 (110) 面相交成 45° 角。✓
- ✓2. 晶面在三个坐标轴上的截距之比一定为一简单的整数比。✓
- ✗3. 鲍林规则适用于所有的晶体结构。✗
- ✓4. 晶体结构中存在着无数多根平移轴。✓
- ✗5. 刃位错的位错线平行于滑移方向。✗
- ✓6. 非化学计量结构缺陷是由于掺杂而产生的一种杂质缺陷。✗
- ✗7. 长石是属于层状结构的硅酸盐晶体。✗
- ✗8. 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。✗
- ✓9. 大多数固相反应是由扩散速度所控制的。✓
- ✓10. 粘土泥浆的流动属于塑性流动。✓
- ✓11. 一般来说，晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。✓
- ✓12. 在低温时，一般晶体中发生的扩散是非本征扩散。✓
- ✗13. 熔体在冷却过程中，过冷度越大总的析晶速率也越大。✗
- ✗14. 杨德尔方程比金斯特林格方程的适用范围大。✗
- ✓15. 狭义上讲，相变过程是一个物理变化过程。✗

二、选择题 (17 分)

1. 空间点阵是由 C 在空间作有规律的重复排列。
(a) 原子 (b) 离子 (c) 几何点 (d) 分子
2. 在等轴晶系中，可能存在的空间格子类型为 b。
(a) P, I, C (b) P, I, F (c) P, C, F (d) F, I, C
3. 点群为 $Fm\bar{3}m$ 的晶体结构属于 C 晶系。
(a) 等轴 (b) 六方 (c) 四方 (d) 正交
4. ABO_3 (钙铁矿) 型结构中，B 离子占有 b。
(a) 四面体空隙 (b) 八面体空隙
(c) 立方体空隙 (d) 三方柱空隙

5. 蒙脱石属于 (b) 类型的硅酸盐结构。

- (a) 岛状硅酸盐结构 (b) 层状硅酸盐结构
(c) 链状硅酸盐结构 (d) 架状硅酸盐结构

6. 在非化学计量化合物 $Cd_{1-x}O$ 中存在的晶格缺陷是 (d)。

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

7. 泥浆胶溶必须使介质呈 (A)，还必须有 (B) 价阳离子交换粘土中原来吸附的阳离子。

- (a) 酸性 (b) 碱性 (c) 中性 (d) 一价 (e) 二价 (f) 三价

8. 离子晶体通常借助表面离子的极化变形和重排来降低其表面能，对于下列离子晶体的表面能，最小的是 (c)。

- (a) CaF_2 (b) PbF_2 (c) PbI_2 (d) $BaSO_4$ (e) $SrSO_4$

9. 在下列几类晶体中，形成间隙型固溶体的次序是 (c)。

- (a) 沸石 $> CaF_2 > TiO_2 > MgO$ (b) $MgO > TiO_2 > CaF_2 > 沸石$
(c) $CaF_2 > TiO_2 > MgO > 沸石$ (d) $TiO_2 > MgO > CaF_2 > 沸石$

10. 在 $RO-SiO_2$ 的系统中：(1) $MgO-SiO_2$ ；(2) $CaO-SiO_2$ ；(3) $SrO-SiO_2$ ；(4) $BaO-SiO_2$ 的分相区范围的大小次序为 (c)。

- (a) $(1) > (2) > (3) > (4)$ (b) $(4) > (3) > (2) > (1)$
(c) $(2) > (1) > (3) > (4)$ (d) $(3) > (4) > (2) > (1)$

三、填充题：(30分)

1. 晶体的本质 (1) 是 长程有序。

2. 在等大球体的最紧密堆积中有 (2) 和 (3) 二种排列方式，前者的堆积方式是 (4)，后者的堆积方式是 (5)。

3. 硅酸盐晶体分类的依据是 (6)。

4. 在面心立方晶体结构中，密排面是 (7)。

5. 水和粘土作用后，在粘土胶粒周围随距离的增大可为 (8) 和 (9)。

6. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度 (10) 和 (11)，与这两个特征温度相对应的粘度分别为 (12) 和 (13)。

7. 由于 (14) 的结果，必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”，组分缺陷的浓度主要取决于 (15) 和 (16)。

8. 在扩散系数的热力学关系中， $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。

在非理想混合体系中：

当扩散系数的热力学因子 > 0 时，扩散结果使溶质 (17)；

当扩散系数的热力学因子 < 0 时，扩散结果使溶质 (18)。

9. 熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 晶核形成 (20), 然后就是 晶体生长 (21) 过程。均匀成核的成核速率是由 (22) 因子和 (23) 因子所决定的。

10. 烧结的主要传质方式有 (24)、(25)、(26) 和 (27) 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 (28)、(29)、(30) 和 (31)。

11. 可逆多晶转变的特点是: 晶体转变温度低于一个晶相的熔点 (32)。

12. 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系相图中, 有低共熔点 8 个、双升点 7 个、鞍形点 9 个, 按相平衡规律该三元系统可划分成 (33) 分三角形。(注: 鞍形点是界线与相应连线的交点)

四、名词解释: (20 分) (任选五题, 如果全做只取前五题)

1. 网络变性体

3. 弗伦克尔 (Frenkel) 缺陷

5. 尖晶石结构

7. 点群

2. 二级相变

4. 热力学势函数 (ϕ 函数)

6. 同质多晶

8. 独立组分

五、计算题 (20 分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 试计算 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。

2. 当有 10mol% 的 CaO 加入到 ThO_2 晶格中形成固溶体时, 试写出可能的缺陷反应方程式, 并求出其相应的固溶式。

3. 在制造 Al_2O_3 陶瓷材料时, 原料粉末的粒度为 $2\mu\text{m}$ 。在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$, 则在同一烧结温度下保温 2 小时后, 晶粒尺寸为多少 μm ? 为抑制晶粒生长在原料粉末中加入 0.2% MgO , 并在同样的烧结温度下保温 2 小时, 则晶粒尺寸为多少 μm ?

4. 非化学计量化合物 Fe_xO 中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$, 求 Fe_xO 中的 x 值和空位缺陷的浓度。

六、论述题 (30 分) (1、2 二题必做, 3、4 题中任选一题)

1. 简述晶粒生长与二次再结晶的特点, 以及造成二次再结晶的原因和防止二次再结晶的方法。

2. 何为本征扩散和非本征扩散? 本征扩散和非本征扩散各有什么特点?

3. 固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处?

4. 简述形成连续置换型固溶体的条件是什么?

七、相图分析 (18 分) ($A-B-C$ 三元相图如图 23-1 所示, 本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。

2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。

3. 指出化合物 S_1 和 S_2 的性质。

4. 说明 E、F、H 点的性质, 并列出相变式。
 5. 分析 M 点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化, 并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数)。

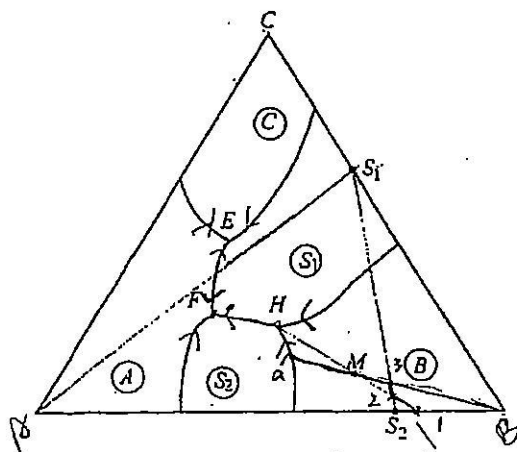


图 23-1 第七题图

标准答案

一、1. \checkmark ; 2. \checkmark ; 3. \times ; 4. \checkmark ; 5. \times ; 6. \times ; 7. \times ; 8. \times ; 9. \checkmark ; 10. \checkmark ; 11. \checkmark ; 12. \checkmark ; 13. \times ; 14. \times ; 15. \checkmark 。

二、1. c; 2. b; 3. a; 4. b; 5. b; 6. d; 7. b、d; 8. c; 9. a; 10. a。

三、(1) 是质点在三维空间成周期性重复排列; (2) 立方密堆; (3) 六方密堆; (4) ABCABC……; (5) ABAB……; (6) $[\text{SiO}_4]$ 之间的连接方式; (7) $\{111\}$ 面; (8) 牢固结合水; (9) 松结合水; (10) 自由水; (11) T_g ; (12) T_i ; (13) $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$; (14) $10^8 \text{ dPa} \cdot \text{s}$; (15) 不等价离子的掺杂; (16) 掺杂量; (17) 固溶度; (18) 浓度趋于均匀化; (19) 发生偏聚; (20) 成核; (21) 晶体生长; (22) P; (23) D; (24) 蒸发-凝聚传质; (25) 扩散传质; (26) 流动传质; (27) 溶解-沉淀传质; (28) $\frac{\Delta L}{L_0} = 0$; (29) $\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{2/5}$; (30) $\frac{\Delta L}{L_0} \propto t$; (31) $\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/3}$; (32) 多晶转变的温度低于二个晶相的熔点; (33) 15 个。

四、

1. 网络变性体: 其单键能 $\leq 250 \text{ kJ/mol}$, 不能单独形成玻璃的物质, 但它能改变玻璃的结构, 从而改变玻璃的性质。

2. 二级相变: 相变时两相的化学势相等, 其一阶偏微商也相等, 但化学势的二阶偏微商不相等。发生二级相变时无相变潜热和体积的变化, 只有热容量、膨胀系数和压缩系数的变化。

3. 弗伦克尔 (Frenkel) 缺陷: 当晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开其平衡位置, 而挤到晶格的间隙中, 形成间隙原子, 并在原正常格点上留下空位。

4. 热力学势函数 (ϕ 函数): 热力学势函数是热力学基本函数的一种组合, 热力学势函数也是一种连续的状态函数。

5. 尖晶石结构: 属于立方晶系, 其中氧离子可以看成是按立方紧密堆积排列, 二价阳离子 A 填充在八分之一的四面体空隙中, 三价阳离子 B 填充在二分之一的八面体空隙中。

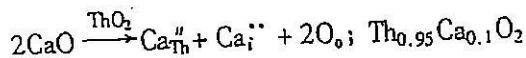
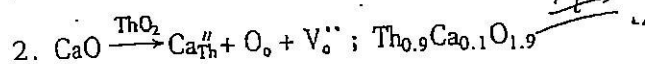
6. 同质多晶: 化学组成相同的物质, 在不同的热力学条件下会形成结构不同的晶体。

7. 点群: 宏观晶体中对称要素的集合。

8. 独立组分: 决定一个相平衡系统的成分所必须的最少物种 (组分) 数, 称为独立组分数。

五、

1. $Z = 4, R = 2.2, Y = 3.6, X = 0.4$



3. $d_1 = 20\mu\text{m} (D^2 = kt); d_2 = 16\mu\text{m} (D^3 = kt)$

4. $\text{Fe}_x\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{FeO}} 2\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Fe}}'' + 3\text{O}_\text{o}; \text{Fe}_{1-3y}^{2+}\text{Fe}_{2y}^{3+}\text{O}; \frac{2y}{1-3y} = 1/10, y = 1/23 = 0.043$, 则 $x = 1 - y = 0.957$, 空位浓度为 $0.043/(1 + 0.957) = 2.2\%$

六、

1. 晶粒生长的特点: 晶粒生长是无应变的材料在热处理时, 平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下, 连续增大的过程。在坯体内晶粒尺寸均匀地生长, 晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶的特点: 是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大过程。是个别晶粒的异常生长; 二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部; 二次再结晶还与原料粒径有关。

造成二次再结晶的原因: 原料粒径不均匀, 烧结温度偏高, 烧结速率太快。

防止二次再结晶的方法: 控制烧结温度、烧结时间, 控制原料粒径的均匀性, 引入烧结添加剂。

2. 本征扩散: 是指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的迁移现象。本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能二部分组成 高温时以本征扩散为主。

非本征扩散: 是由不等价杂质离子的掺杂造成空位, 由此而引起的迁移现象。

象。非本征扩散的活化能只包含质点迁移能，低温时以非本征扩散为主。

3. 固相烧结与液相烧结之间的相同之处：烧结的推动力都是表面能，烧结过程都是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同之处：由于流动传质速率比扩散速率快，因而液相烧结致密化速率高，烧结温度较低。此外，液相烧结过程的速率还与液相数量、性质（粘度、表面张力等）、液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等因素有关。影响液相烧结的因素比固相烧结更为复杂。

4. 简述形成连续置换型固溶体的条件是：离子尺寸因素，相互替代的二种离子的半径差 $(r_1 - r_2)/r_1 < 15\%$ ；两个组分必需具有完全相同的晶体结构类型；只有离子价相同或复合取代离子价总和相同时，才能形成连续置换型固溶体；电负性与极化性质相近。

七、

1. 三个分三角形 ($\triangle ACS_1$ 、 $\triangle AS_1S_2$ 、 $\triangle BS_1S_2$)。

2. 见图 23-2。

3. S_1 为二元一致熔化合物； S_2 为二元不一致熔化合物。

4. H ：单转熔点 $L_H + B \rightarrow S_2 + S_1$

E ：低共熔点 $L_E \rightarrow A + C + S_1$

F ：低共熔点 $L_F \rightarrow A + S_1 + S_2$

5. M 点析晶路程见图 23-2 (有穿 S_2 的相区)。

液相： $M \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow B} a \xrightarrow[f=1]{L+B \rightarrow S_2} b \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S_2} c \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow A+S_2} F \xrightarrow[f=0]{L \rightarrow A+S_1+S_2}$

固相： $B \rightarrow S_2 \rightarrow d \rightarrow M$

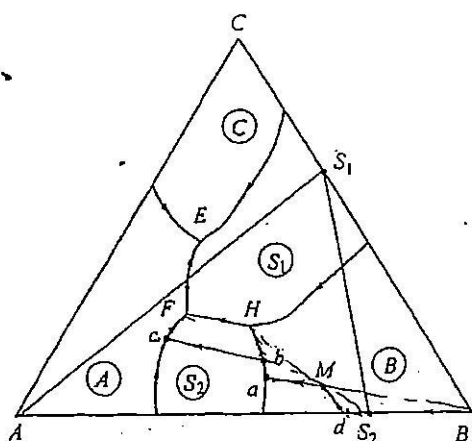


图 23-2. 第七题解答图

Handwritten signature and notes.

南京工业大学

试卷二十二

2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：材料物理化学

适用专业：材料学、材料物理与化学

一、是非题 (10 分) (正确的打“√”，错误的打“×”)

1. 在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心。✓
2. 等轴晶系的对称特点是具有 4 根 3 次轴。✓
3. 微观对称要素的核心是平移轴。✓
4. CVD 法制备的非晶态硅也具有玻璃的四个通性。X
5. 有序-无序转变是指晶体与非晶体之间的转变。X
6. 固溶体是一种溶解了杂质组分的非晶态固体。X 高纯 → 非晶
7. 大多数固相反应是由扩散速度所控制的。✓ 低温 → 扩散
8. 在低温时，一般晶体中发生的扩散是本征扩散。X
9. 在固液界面的润湿中，增加固体表面的粗糙度，就一定有利于润湿。X
10. 烧结是一个包含了多种物理和化学变化的过程。X

二、选择题 (15 分)

1. 在等轴晶系中，可能存在的空间格子类型为 立方晶系。
(a) P, I, C (b) P, I, F (c) P, C, F (d) F, I, C
2. 晶体结构中一切对称要素的集合称为 点群。
(a) 对称型 (b) 点群 (c) 微观对称的要素的集合 (d) 空间群
3. 在各种层状硅酸盐结构中，晶胞参数相近的是 单斜晶系。
(a) a_0 和 b_0 (b) a_0 和 c_0 (c) c_0 和 b_0 (d) c_0
4. 在非化学计量化合物 ZrO_{2-x} 中存在的晶格缺陷是 氧空位。
(a) 阴离子空位 (b) 阳离子空位 (c) 阴离子填隙 (d) 阳离子填隙
5. 在面心立方晶体结构中，密排面是 111 面。
(a) {001} 面 (b) {011} 面 (c) {111} 面

6. 离子晶体通常借助表面离子的极化变形和重排来降低其表面能, 对于下列离子晶体的表面能, 最小的是 (c) PbI_2 。

- (a) CaF_2 (b) PbF_2 (c) PbI_2 (d) $BaSO_4$ (e) $SrSO_4$

7. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中:

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质 (A);

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质 (B)。

- (a) 发生偏聚 (b) 浓度不改变 (c) 浓度趋于均匀

8. 在石英的相变中, 属于重建型相变的是 (A, C)。

- (a) α -石英 \rightleftharpoons α -鳞石英 (b) α -石英 \rightleftharpoons β -石英
(c) α -鳞石英 \rightleftharpoons α -方石英 (d) α -方石英 \rightleftharpoons β -方石英

9. 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 (C)。

- (a) 表面扩散 (b) 流动传质 (c) 蒸发-凝聚 (d) 晶界扩散

三、填充题 (20分)

1. 晶胞是 (1) 晶体结构的基本重复单元。

2. 空间群为 $Fm\bar{3}m$ 的晶体结构属于 (2) 立方晶族, (3) 立方晶系。

3. 晶体结构与它的 (4) 晶格常数、(5) 晶格能 和 (6) 晶格熵 有关。

4. 当有少量的 CaO 加入到 ThO_2 晶格中形成固溶体时, 试写出可能存在的缺陷反应方程式和固溶式:

缺陷反应方程式 (7) $CaO \rightarrow Ca_{Th}^{2+} + 2O_{O}^{2-}$ 和对应的固溶式 (8) $Ca_{x}Th_{1-x}O_{2-x}$ 。

缺陷反应方程式 (9) $CaO \rightarrow Ca_{Th}^{2+} + 2O_{O}^{2-}$ 和对应的固溶式 (10) $Ca_{x}Th_{1-x}O_{2-x}$ 。

5. 粘土荷电的主要原因有: (11) 晶格取代 和 (12) 表面取代。

6. 熔体结构的聚合物理论认为熔体是 (13) 无规线团 的混合物, 聚合物的 (14) 粘度、(15) 热膨胀系数 和 (16) 热导率 随熔体的组成和温度而变化。

7. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度 (17) T_g 和 (18) T_d , 与这两个特征温度相对应的粘度分别为 (19) 10^{12} Pa·s 和 (20) 10^8 Pa·s。

8. 本征扩散是由 (21) 空位 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 (22) $\frac{1}{2}E_v$ 和 (23) $\frac{1}{2}E_m$ 两部分组成, 扩散系数与温度的关系式为: (24) $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 。

9. 马氏体相变具有以下的一些特征: (25) 无热、(26) 不可逆 和 (27) 有表面能 等。

四、名词解释 (15分) (任选五题, 如果全做只取前五题)

1. 网络形成体 2. 一级相变 3. 肖特基 (Schottky) 缺陷 4. 同质多晶 5. 润湿 6. 均匀成核 7. 非化学计量结构缺陷 8. 晶粒生长

五、论述题 (25分) (1、2题必做, 每题8分; 3、4题中任选一题, 9分)

1. 试计算 $Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。

2. 固相烧结与液相烧结的主要传质方式？固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处？

3. 简述晶粒生长与二次再结晶的特点，以及造成二次再结晶的原因和防止二次再结晶的方法。

4. 简述等大球体的二种最紧密堆积方式，并说明其中的空隙的种类和数量关系。

六、相图分析 (15分) (A-B-C 三元相图如图 22-1 所示，本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头，转熔界线用双箭头)。
3. 指出三元化合物 S 的性质。
4. 说明 E、G、H 点的性质，并列出相变式。
5. 分析 M 点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化，并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度)。

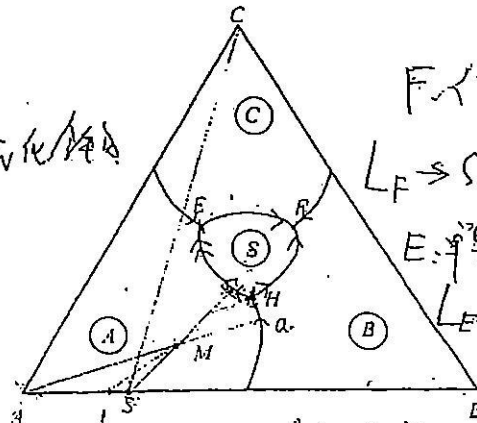


图 22-1 第六题图

标准答案

一、1. √; 2. √; 3. √; 4. ×; 5. ×; 6. ×; 7. √; 8. ×; 9. ×; 10. ×。

二、1. b; 2. d; 3. a; 4. a; 5. c; 6. c; 7. (A) c, (B) a; 8. a, c; 9. c。

三、(1) 能充分反映整个晶体结构特征的最小结构单元; (2) 高级; (3) 立方; (4) 化学组成; (5) 质点的相对大小; (6) 极化性质; (7) $\text{CaO} \xrightarrow{\text{ThO}_2} \text{Ca}_{\text{Th}}'' + \text{O}_0 + \text{V}_\text{O}''$; (8) $\text{Th}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$; (9) $2\text{CaO} \xrightarrow{\text{ThO}_2} \text{Ca}_{\text{Th}}'' + \text{Ca}_i'' + 2\text{O}_0$; (10) $\text{Th}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$; (11) 同晶置换; (12) 腐殖质离解; (13) 边面破键; (14) 是不同聚合程度的各种聚合物; (15) 种类; (16) 数量; (17) 大小; (18) T_g ; (19) T_i ; (20) $10^{13} \text{dPa} \cdot \text{s}$; (21) $10^8 \text{dPa} \cdot \text{s}$; (22) 本征热缺陷所产生的空位; (23) 空位形成能; (24) 质点迁移能; (25) $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{RT}\right)$; (26) 存在习性平面; (27) 取向关系; (28) 无扩散性; (29) 速度快 (或没有特定的相变温度)。

四、

1. 网络形成体：其单键能 $\geq 335 \text{kJ/mol}$ ，能单独形成玻璃的物质。

2. 一级相变: 相变时两相的化学势相等, 但化学势的一阶偏微商不相等。发生一级相变时有相变潜热和体积的变化。

3. 肖特基 (Schottky) 缺陷: 当晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开其平衡位置, 跃迁到晶体的表面, 并在原正常格点上留下空位。

4. 同质多晶: 化学组成相同的物质, 在不同的热力学条件下会形成结构不同的晶体。

5. 润湿: 固体与液体接触后, 体系的吉布斯自由能降低时称为润湿。

6. 均匀成核: 是指晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处相同的成核方式。

7. 非化学计量结构缺陷: 某些化合物的组成会随着周围气氛的性质和压力大小的变化, 而偏离其化学计量比, 这类化合物叫非化学计量化合物。由于组成偏离化学计量比而产生的缺陷叫非化学计量结构缺陷。

8. 晶粒生长: 是无应变的材料在热处理时, 平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下, 连续增大的过程。

五、

1. $Z = 4$; $R = 9/4 = 2.25$; $X = 0.5$; $Y = 3.5$

2. 固相烧结有蒸发-凝聚传质和扩散传质; 液相烧结有流动传质和溶解-沉淀传质; 相同点: ①烧结推动力, ②烧结过程; 不同点: ①烧结速率, ②致密化过程, ③影响因素。

3. 晶粒生长的特点: 晶粒生长是无应变的材料在热处理时, 平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下, 连续增大的过程。在坯体内晶粒尺寸均匀地生长; 晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶的特点: 是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大过程。是个别晶粒的异常生长; 二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部; 二次再结晶还与原料粒径有关。

造成二次再结晶的原因: 原料粒径不均匀, 烧结温度偏高, 烧结速率太快。

防止二次再结晶的方法: 控制烧结温度、烧结时间, 控制原料粒径的均匀性, 引入烧结添加剂。

4. 等大球体的二种最紧密堆积方式: 主要有立方最紧密堆积和六方最紧密堆积; 立方最紧密堆积方式是密排面按 $ABCABC\cdots$ 的方式排列, 六方最紧密堆积方式是密排面按 $ABAB\cdots$ 的方式排列。

空隙的种类和数量关系: 等大球体作最紧密堆积时, 空隙主要有八面体空隙和四面体空隙, 当有 n 个球作最紧密堆积时就会产生 n 个八面体空隙和 $2n$ 个四面体空隙。

六、

1. 2 个分三角形 ($\triangle ACS$, $\triangle BCS$)

2. 见图 22-2。

3. S 为低温和定高温分解的二元化合物。

4. E 单转熔点 $L_E + A \rightarrow C + S$

F 低共熔点 $L_F \rightarrow B + C + S$

H 双转熔点形式的无变量点 $L_H + A + B \rightarrow L_H + S(A + B \xrightarrow{L_H} S)$

5. M 点析晶路程见图 22-2。

液相: $M \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow A} a \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow A+B} H(A+B \xrightarrow[f=0]{L} S) \xrightarrow[f=1]{L+A \rightarrow S} c$
 $\xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S} d \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow C+S} F(L \xrightarrow[f=0]{} B+C+S)$

固相: $A \rightarrow b \rightarrow S \rightarrow e \rightarrow M$

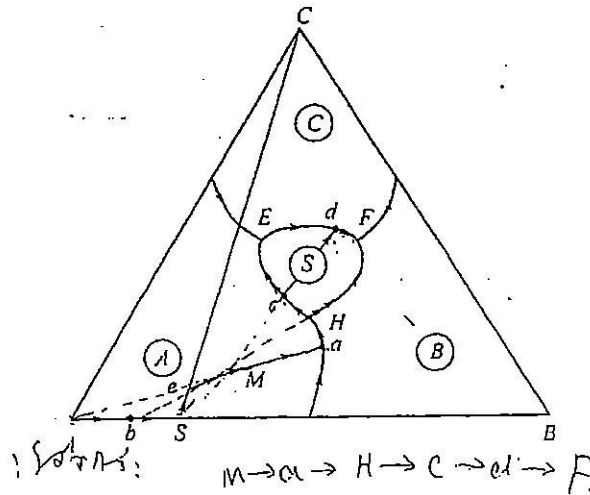


图 22-2 第六题解答图

南京工业大学 2002 年硕士研究生入学考试试卷

考试科目: 材料物理化学

适用学科、专业: 材料学、材料物理与化学

注意: 所有答题内容均需写在答题纸上, 试卷上答题一律无效!

是非题 (10分) (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 在立方晶系中, (111) 面是密排面. ☒
2. 地林规则适用于所有的晶体结构. ☒
3. 在空间点阵中平移轴的数目是有限的. ☒
4. 在正尖晶石结构中, 二价正离子占据四面体空隙, 三价正离子占据八面体空隙. ☒
5. 刃位错的位错线平行于滑移方向. ☒
6. 固溶体是一种溶解了杂质组份的晶态固体. ☒
7. 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. ☒
8. 杨德方程比金斯特林格方程的适用范围小. ☒
9. 晶胚的临界半径 r_k 随 ΔT 的增大而减小, 相变愈易进行. ☒
10. 一般来说, 晶界是杂质的富集之地. ☒

二、选择题: (10分)

1. 空间点阵是由 _____ 在空间作有规律的重复排列.
- a. 原子 b. 离子 c. 几何点 d. 分子
2. 点阵为 1.6×10^8 的晶体结构属于 _____ 晶族, _____ 晶系.
- a. 高级 b. 中级 c. 低级 d. 单轴 e. 六方 f. 四方 g. 正交
3. 蒙脱石属于层状硅酸盐结构, 其结构特征是 _____.
- a. 二层型三八面体结构 b. 三层型三八面体结构
- c. 二层型二八面体结构 d. 三层型二八面体结构
4. 在非化学计量化合物 UO_{2-x} 中存在的晶格缺陷是 _____.
- a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙
5. 粘土泥浆胶溶必须使介质呈 _____, 还必须有 _____ 价阳离子交换粘土中原来吸附的阳离子.
- a. 酸性 b. 碱性 c. 中性
- d. 一价 e. 二价 f. 三价
6. 大多数固相反应处于 _____.
- a. 化学反应动力学范围 b. 扩散动力学范围 c. 过渡范围
7. $Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 玻璃的四个结构参数为: _____.
- a. $Z=4, R=2.5, X=1, Y=3$
- b. $Z=4, R=2.25, X=0.5, Y=3.5$

考试科目：材料物理化学

1. γ $Z=1$, $C=1$, $R=2.25$, $X=0.5$, $Y=3.5$

8. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合物

系中,

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质 (A)

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质 (B)

a. 发生偏聚 b. 浓度不改变 c. 浓度趋于均匀

三、填空题: (16分)

1. 在等大球体的最紧密堆积中有 (A) 和 (B) 二种排列方式, 前者堆积方式是

后者堆积方式是 (D) $ABAB \cdots$

2. 当有 12mol% 的 H_2O 加入到 UO_2 晶格中形成置换型固溶体, 试写出其缺陷反应方程式:

$UO_2 + H_2O \rightarrow U_{0.88}O_{1.98} + 0.12H_2O$ 和固溶式 (B) $U_{0.88}O_{1.98}$

3. 水和粘土作用以后, 水在粘土胶粒周围随着距离的增大可为: 紧密层水和松散层水

4. 本征扩散是由 (A) 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 (B) 和 (C) 两部分组成, 扩散系数与温度的关系式为: (D) $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

5. 从熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 (A) 过程, 然后是 (B) 过程, 均匀成核的成核速率由 (C) 因子和 (D) 因子所决定的

6. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度 T_g 和 T_m , 与这两个特征温度相对应的粘度分别为 $10^{12} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 和 $10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$

7. 玻璃具有下列性质: 各向同性、无固定熔点、非平衡态、热膨胀系数大

8. 烧结的主要传质方式有: 表面扩散、晶界扩散、体积扩散和蒸发-凝聚四种

四、名词解释: (20分) (任选五题)

1. 网络形成体和网络变性体

2. 肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷

3. 正扩散和逆扩散

4. 热力学势函数 (Φ 函数)

5. 一级相变和二级相变

6. 菲克第一定律与菲克第二定律

7. 均匀成核与非均匀成核

8. 烧结与烧成

五、论述题: (26分) (1、2题必做, 3-5题中任选二题)

1. 马氏体相变具有什么特征?

2. 在制造 Al_2O_3 陶瓷时, 原料粉末的粒径为 $2 \mu\text{m}$, 若在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸

考试科目：材料物理化学

- 寸为 $10\mu\text{m}$ ；则在同一烧结温度下保温2小时，晶粒尺寸为多少？
3. 试从结构上比较硅酸盐晶体和硅酸盐玻璃的区别。
 4. 试简述泥浆胶溶的条件与机理。
 5. 简述形成连续置换型固溶体的条件是什么？

六、相图分析（18分）（ABC三元相图如下，本题作图部分可直接画在图中）

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质（共熔界线用单箭头，转熔界线用双箭头）。
3. 指出化合物S的性质。
4. 说明E、F、R点的性质，并列相变式。
5. 分析点1和点2的析晶路程（表明液、固相组成点的变化，并在该相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度）。

第一章 晶体的结构基础

考点:

1、晶体的基本概念

晶体的本质: 质点在三维空间成周期性重复排列

晶体的基本性质: 结晶均一性、各向异性、自限性、对称性、最小内能性

2、对称的概念

物体中的相同部分作有规律的重复

对称要素: 对称面、对称中心、对称轴 (对称轴的类型和特点)

4 次倒转轴不能被其他的对称要素及其组合取代

(L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^6 、C、P、 L_4^1)

对称操作: 借助对称要素, 使晶体的相同部分完全重复的操作

对称要素的组合必须满足晶体的整体对称要求, 不是无限的

3、对称型 (点群): 宏观晶体中只存在 32 种对称型

对称型的概念 (所具有的宏观对称要素以一定的顺序组合起来)

4、晶体的分类、晶族分类的依据

5、晶面的取向关系、晶面指数的含义和计算 (举例)

6、空间点阵的概念、14 种布拉维格子 (P、I、F、C 格子)

7、晶胞的概念、晶胞参数 (计算)

8、微观对称要素的特征、空间群的概念 (只存在 230 种空间群)

在微观对称操作中都包含有平移动作

9、球体紧密堆积原理 (六方密堆、立方密堆)

10、鲍林规则 (离子晶体)

11、决定晶体结构的因素: 化学组成、质点相对大小、极化性质

12、同质多晶

13、典型的晶体结构 (晶体结构的描述方法)

CaF₂ 结构、金刚石结构、金红石结构、刚玉结构、

CaTiO₃、尖晶石结构、NaCl 结构

14、硅酸盐晶体结构、硅酸盐晶体结构分类的依据

15、层状硅酸盐晶体的结构特点, (晶胞参数 a 和 b 值相近)

16、石英、磷石英、方石英的结构特点

知识点:

1、晶体的基本概念

晶体的本质: 晶体的内部质点在三维空间作有规律的周期重复或者说具有空间格子构造的固体。

空间点阵: 表示晶体结构中质点在三维空间作周期性地重复排列的几何图形

晶体的基本性质:

① 结晶均匀性: 同一晶体的内部不同部分具有相同的性质

② 各向异性: 晶体的性质在不同的方向上有差异的特性

③ 自限性: 晶体在适当的条件下可以自发地形成几何多面体的性质

④ 对称性: 晶体中相等的晶面、晶棱和角顶, 以及晶体物理化学性质在不同方向上或位置上作有规律的重复出现

⑤ 最小内能性: 在相同的热力学条件下, 晶体与同组成的气体、液体及非晶质固体相比其内能最小

2、对称的概念

定义：物体中的相同部分作有规律的重复

对称要素：

(1) 对称面：国际符号用 m 表示，习惯上用 P 表示

(2) 对称中心：国际符号用 i 表示，习惯上用 C 表示

(3) 对称轴：对称轴只有一次，二次，三次，四次，六次五种。国际符号分别用 $1, 2, 3, 4, 6$ 数字符号及相应的图形符号表示，习惯上则分别用 L^1, L^2, L^3, L^4, L^6 表示

注：五次及七次以上的对称轴不存在，因为具有这种对称轴的晶胞不可能进行周期性重复排列填满全部空间。


(4) 对称反轴：对称反轴也有一次，二次，三次，四次，六次五种。国际符号分别用

 表示，习惯上用 L^1, L^2, L^3, L^4, L^6 表示

一次对称反轴相当于对称中心，二次对称反轴相当于对称面，三次对称反轴相当于三次旋转轴加上对称中心，六次对称反轴相当于三次旋转轴加上对称面，即



四次对称反轴是新的，独立的对称元素

即宏观基本对称要素： $1, 2, 3, 4, 5, i, m, \text{和}$ 

对称操作：借助于对称要素使晶体的相同部分完全重复的操作

对称要素的组合必须满足晶体的整体对称要求，不是无限的

3、对称型（点群）

宏观晶体中存在 32 种对称型。见课本 P_8

对称型的概念：所具有的全部宏观对称要素以一定的顺序组合起来

4、晶体的分类，晶体分类的依据

根据晶体是否具有高次轴而将其分为三大类，然后根据主轴的轴次再将其分为七大晶系。

(1) 低级：无高次轴

三斜：只有一次轴

单斜：有一个二次轴

正交：不少于三个二次轴

(2) 中级：必定有且只有一个高次轴

四方（正方）：唯一的高次轴为四次轴

六方：唯一的高次轴为六次轴

三方（菱方）：唯一的高次轴为三次轴

(3) 高级：一个以上的高次轴

立方（等轴）：必定有 4 个三次轴

5、晶面的取向关系、晶面指数的含义和计算

(1) 空间点阵中由结点线和平行于结点线的方向在晶体中称为晶向。晶向可以用晶向符号来表示。通过原点作一直线与晶向平行，将这条直线上的任一点的坐标化为没有公约数的整数 uvw ，称为晶面指数，再加上方括号就是晶向符号 $[uvw]$ 。

(2) 把点阵中的结点全部分列在一系列平行等距离的平面上，这样的平面称为晶面。对于一组平行的等距离晶面，可用密勒指数表示。方法如下：令这组平行晶面中的一个面通过原点，其相邻面与 x, y, z 轴的截距分别为 r, s, t ，然后取倒数 $h=1/r, k=1/s, l=1/t$ 。 hkl 就是该晶面的密勒指数，再加上圆括号就是晶面符号。

(3) 通常用 $\{hkl\}$ 表示对称性联系的一组晶面，它们称为等效晶面族。
点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ，可用下列公式计算晶面间距 d 。

单斜晶系: $d = \sin\beta [h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 - 2hka\cos\beta]^{-\frac{1}{2}}$

正交晶系: $d = [h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2]^{-\frac{1}{2}}$

四方晶系: $d = [(h^2+k^2)a^2 + l^2c^2]^{-\frac{1}{2}}$

六方晶系: $d = [4(h^2+hk+k^2)a^2 \cdot 3^{-1} + l^2c^2]^{-\frac{1}{2}}$

晶面 (hkl)

立方晶系: $d = a[h^2+k^2+l^2]^{-\frac{1}{2}}$

6、空间点阵的概念 (14 种布拉维格子)

空间点阵是表示晶体结构中质点周期性重复规律的几何图形。

平行六面体: 在空间点阵中按照选

取原则选取的平行六面体。

平行六面体的选取原则:

- (1) 首要条件是要求所选择的平行六面体能反映空间点阵的对称特征
- (2) 在满足 (1) 的条件下，应该使所选择的平行六面体的直角尽量多
- (3) 在满足 (1), (2) 两个条件的情况下，尽量选取体积最小的平行六面体

结点分布:

简单点阵: 仅在单位平行六面体的八个顶点上有结点，由于顶点上每一个结点分属于邻近的八个单位平行六面体，所以每一个简单点阵的单位平行六面体内只含有一个结点，用符号 P 表示，菱面体用符号 R 表示。

体心点阵: 除了八个顶点外，在单位平行六面体的中心处还有一个结点，这个结点只属于这个单位平行六面体所有，故体心点阵的单位平行六面体内包含两个结点，用符号 I 表示。

底心点阵: 除了八个顶点外，在六面体的上下平行面的中心各还有一个结点，这个结点只属于两个相邻的单位平行六面体所共有的。所以底心点阵中，每个单位平行六面体内包含两个结点。(100) 面底心用 A 表示，(010) 面底心用 B 表示，(001) 面底心用 C 表示。

面心点阵: 除了八个顶点外，六面体的每个面中心都各有一个结点，所以面心点阵中，每个单位平行六面体内包含四个结点，用 F 表示。

14 种布拉维格子

三斜; 简单单斜; 底心单斜; 简单正交; 底心正交; 体心正交; 面心正交; 简单六方;
菱形 (三方); 简单四方; 体心四方; 简单立方; 体心立方; 面心立方

P I P I C

7、晶胞的概念，晶胞参数

晶胞是指能反映整个晶体结构特征的最小结构单元

在空间点阵中，选取出来的能够符合这三条原则的平行六面体称为单位平行六面体。可以用三条互不平行的棱 a , b , c 和棱间夹角 α , β , γ 来描述它。

表 1-2 七个晶系及所属的 14 种点阵类型

晶系	点阵类型	晶胞	晶胞参数	晶胞形状
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜		三斜晶胞
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜 底心单斜		单斜晶胞
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 底心正交 体心正交		正交晶胞
三方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三方 面心三方		三方晶胞
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方		四方晶胞
六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ \neq \gamma = 90^\circ$	简单六方		六方晶胞
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方		立方晶胞

8、微观对称要素的特征、空间群的概念

微观对称主要有三类：

(一) 平移：平移的对称要素是平移轴，进行平移操作时，图形平行于平移轴移动，按一定周期移动后整个图形能复原。

(二) 旋转平移：旋转平移的对称要素是螺旋轴，进行旋转平移操作时，将图形先旋转后平移一定距离而能使图形复原。

(三) 反映平移：反映平移的对称要素是滑移面。

微观对称要素的核心是平移轴；微观对称操作中都含有平移动作。

空间群：空间无限图形所具有的各种对称要素的集合，称为微观对称性，也称为“空间群”。

在晶体的内部构造上，只能发现 230 个空间群，分属于 32 种点群。

空间群的符号：① 圣富利斯符号，如 C_{2h} 等

② 国际符号，如 P, I, F 等

9、球体紧密堆积原理：n 个球体密堆产生 2n 个四面体空隙，n 个八面体空隙。

金属晶格和离子晶格中原子或离子的排布，在几何形式上可视为球体的堆积应遵循内能最小，使晶体处于最稳定状态的原则，因而要求球体尽可能的相互靠近，占据最小的体积。

等径球体有六方和面心立方两种最紧密堆积方式

(1) 六方密堆 ABABAB...

(2) 立方密堆 ABCABC... 面心立方点阵的密排面 (111) 面就是在 [111] 方向按照这个次序堆积的。

在空间点阵中
平移轴的数量
是无限的

晶体结构中一切对
称要素的集合称
为空间群。

鲍林规则由离子晶体结构中归纳出来,符合多数离子键晶体的结构情况,但对过渡元素化合物不完全适用,更不适用非离子晶体,对于这些晶体还要用晶体场配位场理论说明。

10、鲍林规则（离子晶体）

从已知的大量实验数据和离子晶体的结合能理论中,人们归纳和推导出了有关离子晶体结构与其化学组成的关系的一些基本规律,这就是有名的鲍林规则。

鲍林第一规则——负离子配位多面体规则

在离子晶体中,正离子周围形成一负离子配位多面体,正负离子之间的距离取决于离子半径之和,而配位数则取决于正负离子半径之比。

鲍林第二规则——静电价规则

在一个稳定的离子晶体结构中,每一个负离子电荷数等于或者近似等于相邻正离子分配给这个负离子的静电键强度的总和。

鲍林第三规则——负离子多面体共用顶点、棱和面的规则

在一个配位的结构中,配位多面体共用的棱,特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性,尤其是电价高,配位数低的离子,这个效应更显著。

鲍林第四规则——不同配位多面体连接规则

在含有一种以上正离子的晶体中,电价大,配位数小的那些正离子特别倾向于共角连接。

鲍林第五规则——节约规则

在同一晶体中,组成不同的结构基元的数目趋向于最少。

11、决定晶体结构的因素

化学组成;质点相对大小;极化性质

12、同质多晶

相同的化学组成,在不同的热力学条件下却能形成不同的晶体结构,表现出不同的物理、化学性质。我们把同一种化学组成在不同的热力学条件下,可以结晶成为两种以上不同结构的晶体现象称为同质多晶。

13、典型的晶体结构

A₁: 面心立方堆积 A₂: 体心立方堆积 A₃: 六方最密堆积

(一) 金属单质的结构:

①铜的晶体结构为 A₁ 型,空间群为 Fm3m,晶胞常数 $a_0=3.608(10^{-1}\text{nm})$,配位数 CN=12,晶胞中原子数目 Z=4,成立方最紧密堆积。

属于铜型结构的有: Au, Ag, Pd, Ni, Co, Pt, γ -Fe, Al, Sc, Ca, Sr

② α -Fe 的晶体结构为 A₂ 型,空间群为 Im3m,晶胞常数 $a_0=2.860(10^{-1}\text{nm})$,配位数 CN=8,晶胞中原子数目 Z=2,成立方体心紧密堆积。

属于 α -Fe 型的结构有: W, Cs, Rb, Li, Mo, Ba, Na, K

③钽(Ta)的晶体结构为 A₃ 型,空间群为 P6₃/mmc,晶胞常数 $a_0=2.712(10^{-1}\text{nm})$, $c_0=4.314(10^{-1}\text{nm})$,配位数 CN=12,晶胞中原子数目 Z=2,成六方最紧密堆积。

属于钽型结构的有 Mg, Zn, Rh, Sc, Gd, Y, Cd

(二) 稀有气体的晶体结构

氦(He)晶体结构属于 A₁ 型结构

氖(Ne), 氩(Ar), 氙(Xe)的晶体结构均属于 A₁ 型结构。

(三) 非晶体单质的晶体结构

石墨属于六方晶系,空间群为 P6₃/mmc,晶胞常数 $a_0=2.456(10^{-1}\text{nm})$, $c_0=6.696(10^{-1}\text{nm})$, CN=3,每个晶胞中原子数目 Z=4,坐标为 000, 00 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}\frac{2}{3}0$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$ 。

金刚石: 立方金刚石的空间群为 Fd3m,晶胞常数 $a_0=3.5668(10^{-1}\text{nm})$ 。在晶体中每个碳原子与四个相邻的碳原子以共价键(sp³杂化轨道)结合形成四面体结构。CN=4, Z=4, 面心立方结构。

固态 C₆₀ 晶体为面心立方最密堆积, Z=4, 分子取向无方向性。

二元化合物典型的晶体结构

①NaCl 型：立方晶系，面心立方点阵，空间群 $Fm\bar{3}m$ ， $a_0=0.563\text{nm}$ ，正负离子的配位数均为 6， $Z=4$ 。Cl⁻离子按立方最密堆积，Na⁺离子处于全部八面体空隙中

属于 NaCl 型的有：NaI，MgO，CaO，BaO 等。

②CsCl 型：立方晶系，简单立方点阵，空间群为 $Pm\bar{3}m$ ，负离子多面体为正六面体，配位数是 8。

属于 CsCl 型的有：CsBr，CsI，NH₄Cl 等。

③立方 ZnS（闪锌矿）型：立方晶系，面心立方点阵， $a_0=5.40(10^{-1}\text{nm})$ ， $Z=4$ 。Zn²⁺离子的配位数是 4，S²⁻离子的配位数是 4，S²⁻离子按立方最紧密堆积，Zn²⁺离子充填于二分之一的四面体空隙之中。

属于闪锌矿型的有： β -SiC，GaAs，AlP，InSb 等。

④ α -ZnS（纤锌矿）型结构：纤锌矿晶体结构为六方晶系，晶胞参数为 $a_0=0.382\text{nm}$ ， $c_0=0.625$ ， $Z=2$ 。Zn²⁺离子的配位数是 4，S²⁻离子的配位数是 4，S²⁻离子按六方紧密堆积排列，Zn²⁺离子充填于二分之一的四面体空隙之中。

属于纤锌矿型的有：BeO，AlN，ZnO 等。

⑤CaF₂（萤石）型结构：立方晶系，面心立方点阵，晶胞参数 $a_0=0.545\text{nm}$ ， $Z=4$ 。Ca²⁺离子的配位数为 8，F⁻离子的配位数为 4，Ca²⁺离子按立方紧密堆积排列，F⁻离子充填于全部的四面体空隙中。

属于萤石型的有：BaF₂，PbF₂，SnF₂，CeO₂，ThO₂，UO₂ 等。

红金石结构属于四方简单格子的布拉维点阵型式。

⑥金红石结构（TiO₂）：四方晶系，晶胞参数 $a_0=0.459\text{nm}$ ， $c_0=0.296$ ， $Z=2$ 。Ti⁴⁺离子的配位数是 6，O²⁻离子的配位数是 3，O²⁻看成近似于六方紧密堆积，Ti⁴⁺充填于二分之一的八面体空隙之中。

属于金红石型的有：GeO₂，SnO₂，PbO₂，MnO₂，MgF₂ 等。

⑦ α -Al₂O₃（刚玉）型结构（A₂B₃型）：三方晶系，晶胞参数 $a_0=0.517$ ， $\theta=55^\circ 17'$ ， $Z=2$ 。O²⁻离子按立方紧密堆积排列，Al³⁺离子填充于三分之二的八面体空隙之中。

属于刚玉型的有： α -Fe₂O₃，Cr₂O₃，Ti₂O₃，V₂O₃ 等。

ABO₃ 型化合物结构：

①钙钛矿型结构（BaTiO₃）：立方晶系，简单立方点阵。Ba²⁺离子的配位数为 12，Ti⁴⁺离子的配位数为 6，Ti⁴⁺离子在氧八面体中心，这些氧八面体共顶点，而 Ba²⁺在八个八面体的空隙中。

②钛铁矿型结构（FeTiO₃）：与 α -Al₂O₃类同。

③方解石型结构（CaCO₃）：可看作立方 NaCl 型。

AB₂O₄ 型化合物的结构

①尖晶石结构：属于立方晶系，其中氧离子可以看成是按紧密堆积排列，二价阳离子 A 填充在八分之一四面体空隙中，三价阳离子 B 填充在二分之一八面体空隙中的尖晶石。

②反尖晶石结构：于立方晶系，其中氧离子可以看成是按紧密堆积排列，二价阳离子填充在八面体空隙，三价阳离子一半填充在四面体空隙，一半填充在八面体空隙中的尖晶石。

14、硅酸盐晶体结构，硅酸盐晶体结构分类的依据

硅酸盐结构的基本特点：

- (1) 构成硅酸盐的基本单元是[SiO₄]四面体
- (2) 每个氧最多只能被两个[SiO₄]四面体所共有
- (3) [SiO₄]四面体只能是互相孤立地在结构中存在或通过共顶点互相连接的，而不可能以共棱和共面的方式连接，否则结构不稳定。

(4) Si—O—Si 的结合键并不形成一直线，而是一折线，键角接近 145°

按照硅氧四面体在空间的组合情况可以把硅酸盐分成：岛状硅酸盐，链状硅酸盐，层状硅酸盐，架状硅酸盐

层状硅酸盐又分为双层矿：高岭石（二层二八面体结构）；三层矿：蒙脱石

架状硅酸盐可分为石英类和长石类

15、层状硅酸盐晶体结构的特点：

晶胞参数 a 和 b 的值相近。

16、石英、磷石英、方石英的结构特点

α -石英：两个硅氧四面体以共氧为对称中心，但是这两个硅氧四面体的 Si-O-Si 键角由 180° 转变为 150° 。

α -磷石英：两个共顶的硅氧四面体的连接方式相当于中间有一对称面。

α -方石英：两个共顶的硅氧四面体的连接方式相当于以共氧为对称中心。

补充：

1、试以 NaCl 晶胞为例，说明面心立方密堆中的八面体空隙和四面体空隙。

在 NaCl 结构中，Cl⁻ 为面心立方堆积，Na⁺ 处于全部的八面体空隙中。如 NaCl 晶胞中心的 Na⁺ 处于 6 个 Cl⁻ 的八面体中心。

NaCl 晶胞中全部的八面体的位置和数量：晶胞中心 1 个，每条棱的中点也处于八面体空隙的位置，共 12 个，属于该晶胞的这种空隙数为 $12 \times 1/4 = 3$ 个。因此，NaCl 晶胞中共有 4 个八面体空隙。

NaCl 晶胞中全部的四面体的位置和数量：NaCl 晶胞中的四面体空隙处于晶胞的体对角线上，由角顶的 Cl⁻ 和相邻三条棱中点的 Cl⁻ 构成四面体空隙，也就是 8 个小立方体的中心，共有 8 个四面体空隙。

2. AB_2O_4 (尖晶石型化合物, A 是二价金属离子, B 是三价金属离子, 正离子 A 与 B 的总电价为 8, 氧离子作立方密堆, A 与 B 则填充在氧离子的间隙中。典型的尖晶石结构 $MgAl_2O_4$ 属于 $Fd\bar{3}m$ 空间群, $Z=8$ 。

尖晶石结构可分为正型和反型。在正型尖晶石结构中, A^{2+} 占据氧的四面体间隙, 共 8 个; B^{3+} 则占据 8 个八面体间隙位置, 共 16 个。在反尖晶石结构中, A^{2+} 占据八面体间隙位置; 而 B^{3+} 则占据 8 个八面体间隙和 8 个四面体间隙。

3. 在层状硅酸盐结构中, 能与 $[Si_4O_{10}]^{4-}$ 硅氧四面体层直接配位的阳离子 (并形成配位八面体层)。主要是 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} 等几种。

4. 晶体的构型主要取决于表面张力和夹角之间的相对大小

5. α -石英 \longleftrightarrow α -鳞石英。 α -鳞石英 \longleftrightarrow α -方石英 之间的转变属于重建型相变。

第二章 晶体的结构缺陷

考点:

1、缺陷的概念 (凡是造成晶体点阵的周期性势场发生畸变的一切因素)

2、热缺陷 (弗伦克尔缺陷、肖特基缺陷) 及计算

热缺陷是一种本征缺陷、高于 0K 就存在,

影响热缺陷浓度的因数: 温度和热缺陷形成能 (晶体结构)

3、杂质缺陷、固溶体 (晶态固体)

固溶体、化合物、混合物之间的比较

4、非化学计量化合物结构缺陷

种类、形成条件、特点, 缺陷的计算等

5、连续置换型固溶体的形成条件

6、影响形成间隙型固溶体的因素

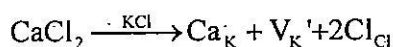
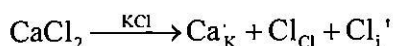
7、组分缺陷 (补偿缺陷): 不等价离子取代

形成条件、特点 (浓度取决于掺杂量和固溶度)

缺陷浓度的计算、与热缺陷的比较

8、缺陷反应方程和固溶式

杂质 $\xrightarrow{\text{基质}}$ 产生的各种缺陷



9、固溶体的研究与计算

写出缺陷反应方程 \rightarrow 固溶式、算出晶胞的体积和重量

\rightarrow 理论密度 (间隙型、置换型) \rightarrow 和实测密度比较

10、位错概念

刃位错: 滑移方向与位错线垂直, 伯格斯矢量 \mathbf{b} 与位错线垂直

螺位错: 滑移方向与位错线平行, 伯格斯矢量 \mathbf{b} 与位错线平行

知识点:

1、缺陷的概念

含义: 凡是造成晶体点阵的周期性势场发生畸变的一切因素。

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, 把结构偏离的区域叫缺陷。

缺陷种类: 点缺陷, 线缺陷, 面缺陷, 体缺陷

2、热缺陷及计算

热缺陷的定义: 当晶体温度高于 0K 时, 由于晶格内原子热振动, 原子的能量总是涨落的, 总会有一部分原子获得足够的能量离开平衡位置, 造成原子缺陷。

热缺陷的形式: 弗伦克尔缺陷、肖特基缺陷

(一) 弗伦克尔缺陷

定义: 如果在晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开平衡位置后, 挤到晶格的间隙中, 形成间隙原子, 而原来位置上形成空位。

特点: 间隙原子和空位成对出现; 缺陷产生前后, 晶体体积不变。

(二) 肖特基缺陷

定义: 如果正常格点上的原子, 在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的

表面，在晶体内正常格点上留下一套空位。

特点：空位成套出现；晶体的体积增加。

这两种缺陷都是由原子的热运动产生的，所以缺陷浓度和温度有关。

浓度的计算： $n/N = \exp(-\Delta G_f/2kT)$ $k=1.38 \times 10^{-23}$

影响热缺陷浓度的因素：温度；热缺陷形成能。

3、杂质缺陷、固溶体

(一) 杂质缺陷

根据杂质原子在晶体的位置可以分为间隙杂质原子及置换（或称取代）杂质原子两种。

(二) 固溶体

一种组分（溶剂）内“溶解”了其他组份（溶质）而形成的单一、均匀的均态固体称为固溶体。

固溶体、化合物、混合物之间的比较

固溶体、化合物、混合物三者之间是有本质区别的。若单质晶体 A、B 形成固溶体，A 和 B 之间以原子尺度混合成为单相均匀的晶态物质；若 A 和 B 形成化合物 A_mB_n ，A：B=m：n 有固定的比例；机械混合物 A、B 是 A 和 B 以颗粒态混合，A 和 B 分别保持原有的结构性能，A、B 混合物不是均匀的单相而是两相或者多相。

4、非化学计量化合物结构缺陷

非化学计量数化合物的概念：分子中各元素的原子数比例并不是一个简单的固定比例关系，这些化合物就称为非化学计量化合物。

(一) 阴离子空位型 (TiO_{1-x} 和 ZrO_{2-x}) n 型半导体
缺陷反应方程式：



可以简化为下列形式：



式中， $e^- = Ti_{Ti}^{\bullet}$ 。根据质量作用定律，平衡时：



• 表示有效正电荷
x 表示有效负电荷
• 表示有效负电荷

由晶体电中性条件： $2[V_O^{\bullet}] = [e^-]$ ，当缺陷浓度很小时， $[O_O^{\times}] \approx 2$ （注意：是摩尔分数），代入上式得：



这说明氧空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成反比。所以 TiO_2 材料如金红石质电容器在烧结时对氧分压十分敏感的。

(二) 阳离子填隙型 ($Zn_{1+x}O$ 和 $Cd_{1+x}O$) n 型半导体



如果增大周围氧气氛的分压，非化学计量化合物 $Zn_{1+x}O$ 中 x 减少，阳离子间隙浓度就减少，这样非化学计量化合物 $Zn_{1+x}O$ 的密度将变小。

(三) 阴离子填隙型 (UO_{2+x}) p 型半导体

对于 UO_{2+x} 中缺陷反应可以表示为:



由上式可得:



随着氧分压的提高，填隙氧浓度增大。

(四) 阳离子空位型 ($Cu_{2-x}O$ 和 $Fe_{1-x}O$) p 型半导体
缺陷反应:



或者:



如果增大周围氧气氛的分压，非化学计量化合物 $Fe_{1-x}O$ 中 x 增大，阳离子空位浓度增大，电导率也相应升高，这时非化学计量化合物 $Fe_{1-x}O$ 的密度将减小。

根据质量作用定律可得:



随着氧分压增加，空穴浓度增大，电导率也相应升高。

综上所述，非化学计量化合物的产生及其缺陷的浓度与气氛的性质及气氛分压的大小有密切的关系。非化学计量化合物可以看成是变价元素中的高价态与低价态氧化物之间由于环境中氧分压的变化而形成的固溶体。

5、连续置换型固溶体的形成条件

① 离子尺寸因素: $| (r_1 - r_2) / r_1 | < 15\%$, 符合上式形成连续型固溶体。

② 组分必须具有相同的晶体结构类型才能形成连续固溶体

③ 只有离子价相同或者离子价总和相等复合掺杂时才能生成连续置换型固溶体

④ 电负性相近，有利于固溶体的生成

此值在 15%~30% 时，形成有限置换型固溶体。
此值大于 30% 时，不能形成固溶体。

6、影响形成填隙型固溶体的因素 (沸石 $> CaF_2 > TiO_2 > MgO$)

① 溶质原子的半径小或溶剂晶格结构空隙大，容易形成填隙型固溶体

② 形成填隙型固溶体也必须保持结构中的电中性，一般可以通过形成空位或补偿电子缺陷及复合阳离子置换来达到。

7、组分缺陷 (补偿缺陷): 不等价离子取代

形成条件: 置换型固溶体可以有等价置换和不等价置换之分，在不等价置换的固溶体中，为了保持晶体的电中性，必然会在晶体结构中产生“补偿缺陷”，即可在原来结构的格点位置上产生空位，也可能在原来填隙位置嵌入新的质点，还可能产生补偿的电子缺陷

这种“补偿缺陷”与热缺陷是不同的，热缺陷的产生由于晶格的热振动引起的，而“补偿缺陷”仅发生在不等价置换的固溶体中，其缺陷浓度取决于掺杂量和固溶度。

如 $MgO-N_2O$

$Al_2O_3-Cr_2O_3$

钙长石 $Ca(Al_2Si_2O_8)$

钠长石 $Na(AlSi_3O_8)$

电负性差在 ± 0.4 之内也是衡量固溶度大小的一个条件。

六种“补偿缺陷”

不等价置换	补偿缺陷	反应式
高价离子置换低价离子	阳离子空位	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$
低价离子置换高价离子	阴离子空位	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$
高价离子置换低价离子	间隙阴离子	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$
低价离子置换高价离子	间隙阳离子	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$
高价离子置换低价离子	间隙阳离子	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$
低价离子置换高价离子	间隙阴离子	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$

8、缺陷反应方程和固溶式

CaCl_2 溶解在 KCl 中，可能有以下三种情况：①每引进一个 CaCl_2 分子，同时带进两个 Cl^- 和一个 Ca^{2+} 离子。一个 Ca^{2+} 置换一个 K^+ ，但由于引入两个 Cl^- ，为保持原有格点数之比 $\text{K}:\text{Cl}=1:1$ ，必然出现一个钾空位；



②除上式以外，还考虑一个 Ca^{2+} 置换一个 K^+ ，而多一个 Cl^- 进入填隙位置；



③当然，也可以考虑 Ca^{2+} 进入填隙位置，而 Cl^- 仍然在 Cl^- 位置上，为了保持电中性和位置关系，必须同时产生两个钾空位。



上面三个缺陷反应式中， KCl 表示溶剂，写在箭头上面，也可以不写；溶质写在箭头左边。三个反应方程式均符合缺陷反应规则，反应式两边质量平衡，电荷守恒，位置关系正确。但三个反应实际上是否都能存在呢？虽然正确、严格其合理性需用实验证实，但是可以根据离子晶体结构的一些基本知识粗略的分析判断它们的正确性。情况③不合理在于离子晶体是以负离子作密堆，正离子位于密堆空隙内。既然有两个钾离子空位存在，一般 Ca^{2+} 首先填充空位，而不会挤到间隙位置使晶体不稳定因素增加。情况②由于氯离子半径大，离子晶体的密堆中一般不可能挤进间隙氯离子，因而上面三个反应式以情况①最合理。

9、固溶体的研究计算

固溶体的类型主要通过测定晶胞参数并计算出固溶体的密度，和由实验精确测定的密度数据对比来判断。

若 D 表示实验测定的密度值； D_0 表示计算的密度值，则

$$D_0 = \frac{\sum g_i}{V}$$

式中， g_i 表示单位晶胞内，第 i 种原子（离子）的质量， g 。

$$g_i = \frac{(\text{原子数目}) \cdot (\text{占有因子}) \cdot (\text{原子质量})}{\text{阿伏伽德罗常数}}$$

$$\sum g_i = g_1 + g_2 + g_3 + \dots + g_n$$

式中， V 表示单位晶胞的体积， cm^3 。

对于立方晶系， $V=a^3$ ；六方晶系 $V=\sqrt{3}/2a^2c$

10、位错的概念

刃位错：滑移方向与位错线垂直，伯格斯矢量 b 与位错线垂直

螺位错：滑移方向与位错线平行，伯格斯矢量 b 与位错线平行

混合型位错：晶体中已滑移区与未滑移区的边界线（即位错线）既不平行也不垂直于滑移方向，即滑移矢量与位错线成任意角度，这种晶体缺陷称为混合型位错。

11. 简述产生非化学计量化合物结构缺陷的原因，并说明四种不同类型非化学计量化合物结构缺陷的形成条件及其特点。

答：产生原因：含有变价元素周围气氛的性质发生变化。

阴离子空位型：在还原性气氛下，高价态变成低价态， n 型半导体。

阳离子填隙型：在还原性气氛下，高价态变成低价态， n 型半导体。

阴离子填隙型：在氧化性气氛下，低价态变成高价态， p 型半导体。

阳离子空位型：在氧化性气氛下，低价态变成高价态， p 型半导体。

第三章 非晶态固体

考点:

1、熔体的概念: 不同聚合程度的各种聚合物的混合物

硅酸盐熔体的粘度与组成的关系

熔体结构的聚合物理论认为: 熔体是不同聚合程度的各种聚合物的混合物。聚合物的种类和含量随熔体的组成和温度而变化。

2、非晶态物质的特点

3、玻璃的通性 (4 个)

4、 T_g 、 T_f 相对应的粘度和特点

5、网络形成体、网络变化体、网络中间体

6、玻璃形成的热力学观点 (结晶化、玻璃化、分相)

7、玻璃形成的动力学条件

3T 图—临界冷却速率

8、玻璃形成的结晶化学条件 (键强、键型)

9、玻璃的结构学说 (二种玻璃结构学说的共同之处和不同之处)

10、玻璃的结构参数 (注意给出的条件)

Z 可根据玻璃类型定, 先计算 R, 再计算 X、Y

11、硼的反常现象

知识点:

1、熔体的概念: 不同聚合程度的各种聚合物的混合物。

2、非晶态物质的特点:

近程有序而远程无序的结构特点; 宏观上表现为各向同性; 无明显的熔点

3、玻璃的通性

①各向同性: 是其内部质点无序排列而呈现统计均质的外在表现。

②介稳性: 热力学——高能状态, 有析晶趋势

动力学——高粘度, 析晶不可能, 长期保持介稳态

③可逆渐变性: 熔融态向玻璃态转化是可逆和渐变的。

④连续性: 熔融态向玻璃态转化时性质随温度、成分变化是连续的。

4、 T_g 、 T_f 相对应的粘度和特点

T_g 温度相应性质与温度曲线上低温直线部分开始转向弯曲部分的温度, 称为玻璃的脆性温度, 它是玻璃出现脆性的最高温度, 相应的黏度为 10^{12} PaS, 由于在该温度时, 可以消除玻璃制品因不均匀而产生的内应力, 因而也称为退火上限温度 (退火点)。

T_f 温度相应于曲线部分开始转向高温直线部分的温度, 又称为玻璃软化温度, 为玻璃开始出现液体状态的, 典型性质的温度, 相应的黏度为 10^8 PaS, 是玻璃拉制成丝的最低温度。

5、网络形成体、网络变化体、网络中间体

网络形成体: 正离子是网络形成离子, 其单键强度大于 335 kJ/mol。这类氧化物能单独形成玻璃。

网络改变体: 正离子是网络改变离子, 其单键强度小于 250 kJ/mol。这类氧化物不能形成玻璃, 但是能改变玻璃的网络结构, 从而使玻璃性质改变。

网络中间体: 正离子是网络中间离子, 其单键强度为 250~335 kJ/mol。这类氧化物的作用介于玻璃形成体和网络改变体两者之间。

6、玻璃形成的热力学观点

①结晶化: 有序度不断增加, 直到释放多余能量而使整个熔体晶化为止。

②玻璃化: 过冷熔体在转变温度 T_g 硬化为固态玻璃的过程。

③分相: 质点迁移使熔体内某些组成偏聚, 从而形成互不混溶组成不同的两个玻璃相。

从热力学观点分析, 玻璃态物质总有降低内能向晶态转变的趋势。在一定条件下通过析

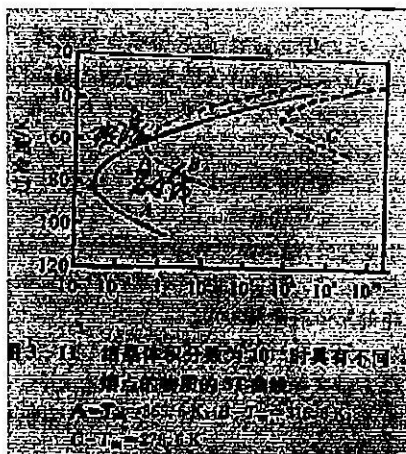
晶或分相放出能量使其处于低能量稳定状态。玻璃体和晶体两种状态的内能差值不大，故析晶的推动力较小，因此玻璃的这种能量的亚稳态在实际上能够长时间稳定存在。

7、玻璃形成的动力学条件（形成玻璃的关键是熔体的冷却速率）

从动力学的角度看，析晶过程必须克服一定的能垒。如果这些能垒较大，尤其当熔体冷却速率很快时，黏度增加很大，质点来不及进行有规则排列，晶核形成和晶体长大均难以实现，从而有利于玻璃的形成。

熔体能不能结晶，主要取决于熔体过冷后能否形成新相晶核，以及晶核能不能长大。如果是熔体内部自发成核，称为均态核化；如果由表面、界面效应，杂质或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程，称为非均态核化。所以结晶过程分为晶核生成与晶体长大两个过程。熔体冷却是形成玻璃还是析晶由两个过程的速率决定，即晶核生成速率（成核速率 I_v ）和晶体生长速率（ u ）。

晶核生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越小，熔体越易析晶而不易形成玻璃；反之，熔体就越不易析晶而易形成玻璃。



3T 曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为 10^{-6} 时的最短时间。

为避免形成给定的晶体体积分数，所需要的冷却速率（即临界冷却速率）可由下式粗略地计算出来。

$$\tau_n = \frac{1}{I_v u} \ln \left(\frac{1}{V - V_0} \right)$$

式中， ΔT_n 为 3T 曲线头部之点的过冷度； τ_n 为 3T 曲线头部之点的时间。

凡是熔体在熔点时具有较高的黏度，并且黏度随温度降低而剧烈地增高，这就使析晶势垒升高，这类熔体易形成玻璃。

玻璃转变温度 T_g 与熔点 T_m 之间的相关性（ T_g/T_m ）也是判别能否形成玻璃的标志。

当 $T_g/T_m \approx 2/3$ 时，形成玻璃的临界冷却速率约为 10^{-6} °C/s 。

黏度和熔点~~是~~生成玻璃的重要标志，冷却速率~~是~~形成玻璃的重要条件。

8、玻璃形成的结晶化学条件

①键强

氧化物的键强是决定其能否形成玻璃的重要条件。

单键强度越高，熔点越低的氧化物越易于形成玻璃。

②键型

一般地说具有极性共价键和半金属共价键的离子才能生成玻璃。

9、玻璃的结构学说

晶子学说和无规则网络学说

晶体学说：玻璃结构是一种不连续的原子集合体，即无数“晶子”分散在无定型介质中；“晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成，可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微晶多相体，与该玻璃物系的相平衡有关。“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格极度变形的微小有序区域，在“晶子”中心质点排列较有规律，愈远离中心，则变形程度愈大；从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界限。

无规则网络学说：玻璃的结构与相应的晶体结构相似，同样形成连续的三维空间网络结构，但玻璃的网络和晶体的网络不同，玻璃的网络是不规则的，非周期性的，因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一数量级，玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多，因此它们的结构单元（四面体或三角体）应是相同的。不同之处在与排列的周期性。

晶子学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面的特征，成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。

网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构的特征。

10、玻璃的参数

R：每个网络形成离子所占有的氧离子的平均数。例如对于 SiO_2 来说， $R=2$ ；对于摩尔分数为 12% Na_2O ，10% CaO 和 78% SiO_2 的钠钙硅酸盐玻璃来说， $R=(12+10+78\times 2)/78=2.28$ 。

Z：每个网络形成离子的配位多面体中配位数的氧离子数，一般硅酸盐和磷酸盐玻璃中 $Z=4$ ，硼酸盐玻璃为 $Z=3$ 。

X：每个网络形成离子的配位多面体中的“非氧桥”离子数。

Y：每个网络形成离子的配位多面体中的“氧桥”离子数。

$$Z=X+Y$$

$$R=X+1/2Y$$

$$\begin{cases} X=2R-4 \\ Y=8-2R \end{cases}$$

注： Al^{3+} 离子， Pb^{2+} 离子等属于中间离子。

当 $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$ 时， Al^{3+} 离子是网络形成离子。

当 $(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ 时， Al^{3+} 离子是网络改变离子。

11、硼反常现象

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想熔融 SiO_2 玻璃中作为非桥氧出现在结构中，而是使硼氧三角形转变为由桥氧组成的硼氧四面体，致使 B_2O_3 玻璃从原来的二维空间的层状结构部分转变为三维空间的架状结构，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相比，其性能与碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反，所以称之为硼反常玻璃。

补充：

1、硅酸盐玻璃与相应的硅酸盐晶体的区别

①在晶体中，硅氧骨架按一定的对称规律排列；在玻璃中则是无序的

②在晶体中，骨架外的 M^+ 或 M^{2+} 金属阳离子占据了点阵的固定位置；在玻璃中，它们统计均匀地分布在骨架的空腔内，并起着平衡氧负离子的作用。

③在晶体中，只有当骨架外阳离子半径相近时，才能发生同晶置换；在玻璃中则不论半径如何，只要遵守静电价规则，骨架外阳离子均能发生同晶置换。

④在晶体中（除固溶体外），氧化物之间有固定的化学计量；在玻璃中氧化物可以以非化学计量任意比例混合。

2、说明高岭石和蒙脱石的结构特点，并解释为什么蒙脱石具有膨胀性和高的阳离子交换容量，而高岭石则不具有膨胀性，阳离子交换容量也很低。

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，离子的取代很少，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，铝氧八面体中大约 $1/3$ 的 Al^{3+} 离子被 Mg^{2+} 离子取代，为了平衡多余的负电荷，在结构单位层之间有其它阳离子进入，而且以水化阳离子的形式进入结构。水化阳离子和硅氧四面体中的 O^{2-} 离子的作用力较弱，因而这种水化阳离子在一定条件下容易被交换出来。C 轴可膨胀以及阳离子交换容量大是蒙脱石结构上的特征。

3. 试根据高岭土、伊利石、蒙脱石三种粘土矿物的晶体结构分析，比较三者阳离子交换的能力上的差别？为什么阳离子交换容量波动在一个范围而不是一个定值？

答：高岭土是硅氧四面体与铝氧八面体以 1:1 堆积而成，层间由氢键结合，同晶置换很少，主要由破键出现部分阳离子交换。伊利石与蒙脱石都是上下硅氧四面体，中间铝氧八面体，堆积而成 2:1 的三层型；伊利石层间结合力较强，只有四面体中 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 为平衡电荷层由 K^+ 处于上下四面体的六节环，层间结合力较强，而蒙脱石八面体中有 $1/3$ 的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代为平衡电荷，层间有其他水化阳离子进入，层间结合力最弱。

4. 蒙脱石带电的主要原因是：铝氧四面体的同晶置换。

蒙脱石属层状硅酸盐结构，其结构的特征是三层型二八面体结构。

第四章 材料的表面与界面

考点:

1、晶体的表面双电层与表面能的关系

2、润湿的概念、定义

改善润湿的方法: 去除表面吸附膜 (提高固体表面能)、
改变表面粗糙度、降低固液界面能

3、表面粗糙度对润湿的影响

4、吸附膜对润湿的影响

5、弯曲表面的效应与开尔文公式

6、晶界的概念、晶界的分类与特点

7、晶界构型, 以及决定晶界构型的因素

8、晶界应力 (与热膨胀系数差、温度差、晶粒直径成正比, 与晶粒长度成反比; 细而长的针状晶粒的强度和抗冲击性能好)

9、粘土荷电的原因

10、粘土与水的作用、粘土泥浆属于塑性流动

11、电动电位的概念, 以及影响因素

12、泥浆胶溶的机理与条件

13、泥浆发生触变的原因

14、粘土的可塑性

15、瘠性料的悬浮与塑化

知识点:

1、晶体的表面双电层与表面能的关系 $P_{126} \sim P_{127}$

2、润湿的概念, 定义

润湿的热力学定义: 固体与液体接触后, 体系 (固体+液体) 的吉布斯自由能降低时, 就称润湿。

改变润湿的方法: 去除表面吸附膜; 改变表面粗糙度; 改变液相的组成降低固液界面能。

润湿的分类: 附着润湿; 铺展润湿; 浸渍润湿

3、表面粗糙度对润湿的影响

从热力学角度考虑, 当系统处于平衡时, 界面位置的少许移动所产生的界面能的净变化应等于零。于是, 假设界面在固体的表面从 A 点推到 B 点, 这时固液界面面积扩大 δ_s , 而固体表面减少 δ_s , 液气界面面积则增大了 $\delta_s \cos \theta$ 。

$$\text{故 } \gamma_{sl} \delta_s + \gamma_{lv} \delta_s \cos \theta - \gamma_{sv} \delta_s = 0$$



而实际表面如右图所示具有一定的粗糙度, 因此真正的表面积较表观面积大 (设大 n 倍), 如右图, $A' \rightarrow B'$, 使固液界面的表观面积仍增大 δ_s , 但此时真实表面积增大 $n \delta_s$, 固气界面实际上也减少了 $n \delta_s$, 而液气界面则净增大 $\delta_s \cos \theta$, 于是:

$$\gamma_{sl} n \delta_s + \gamma_{lv} \delta_s \cos \theta - \gamma_{sv} n \delta_s = 0$$

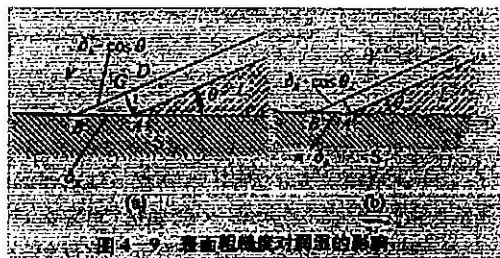


图 4-9 表面粗糙度对润湿的影响

式中, n 是表面粗糙度系数; $\cos\theta_n$ 是对粗糙表面的表观接触角。

结论: 当真正接触角 θ 小于 90° 时, 粗糙度愈大, 表观接触角愈小, 就容易润湿; 当 θ 大于 90° 时, 则粗糙度愈大, 则不利于润湿。

4、吸附膜对润湿的影响

吸附膜的存在使接触角增大, 起着阻碍液体铺展作用, γ_{sv} 降低, 对润湿不利。

5、弯曲表面的效应与开尔文公式

弯曲表面的附加压力 ΔP 总是指向曲面的曲率中心, 当曲面为凸面时, ΔP 为正值, 当曲面为凹面时, ΔP 为负值。

$$(P-P_0)dV = \gamma dA$$

$$\Delta P dV = \gamma dA$$

开尔文方程

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma_{sv}}{r\rho} = \frac{2\gamma_{sv}}{r\rho} \cdot \frac{M}{RT} = \frac{2\gamma_{sv}M}{r\rho RT}$$

式中, p 为曲面上蒸汽压; p_0 为平面上的蒸汽压; r 为球形液滴的半径; ρ 为液体密度; M 为相对分子质量; R 为气体常数。

开尔文公式的结论是凸面蒸汽压 > 平面蒸汽压 > 凹面蒸汽压, 球形液滴表面的蒸汽压随半径减小而增大。

开尔文公式也可应用于毛细管内液体的蒸汽压变化:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma_{sv}M}{r\rho RT}$$

开尔文公式用于固体的溶解度:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_{sl}M}{r\rho RT}$$

式中, d 为固体密度; γ_{sl} 为固液界面张力; C , C_0 分别是半径为 r 的小晶粒与大晶粒的溶解度。

开尔文公式结合克拉贝龙-克劳修斯方程, 可计算颗粒半径对其熔化温度的影响:

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{2\gamma_{sv}M}{d\Delta H}$$

式中, T , T_0 分别为半径为 r 的小晶体与大晶体的熔化温度, γ_{sv} 为晶体的表面能, ΔH 为熔化热。

微小晶粒熔化温度下降 ΔT 与晶粒半径 r 成反比, 晶粒越细, 其熔点下降越大, 因而熔点也越低。

综上所述, 表面曲率对其蒸气压、溶解度和熔化温度等物理性质有着重要的影响。颗粒愈小, 表面曲率愈大, 则蒸气压和溶解度增高, 而熔化温度降低。

6、晶界的概念、分类与特点

概念: 凡结构相同而取向不同的晶体相互接触, 其接触界面称为晶界。

分类:

(一) 按晶界两边的取向差角度分

①小角度晶界: 指相邻两个晶粒的原子排列错合的角度很小, 约 $2^\circ \sim 3^\circ$, 两个晶粒间晶界由完全配合部分与失配部分组成。

(1) 倾侧小角度晶界: 界面处质点排列着一系列刃位错的倾侧小角度晶界。

(2) 扭转小角度晶界: 当一颗晶粒绕垂直晶粒界面的轴旋转微小角度, 则形成由

小角度晶界是相邻二个晶粒的位向差, 方向不同的晶界。

螺位错构成的扭转小角度晶界。

②大角度晶界：当晶界上质点的排列接近无序状态，已不能用位错模型来描述的晶界称大角度晶界。

(二) 根据晶界两边原子排列的连贯性分

①共格晶界：当界面两侧的晶体具有非常相似的结构和类似的取向，越过界面的原子排列是连续的，这样的界面称为共格晶界。

②半共格晶界：当在界面处吻合的两相晶面原子排列相近，但原子间距差别较大，则两相原子在界面处不能完全吻合，而是吻合部分形成共格区，不吻合处形成刃位错，这种晶界称为半共格晶界。

③非共格晶界：失配度增大到一定程度，位错结构失掉了物理意义，完全失去共格性，形成非共格晶界。

7、晶界的构型以及决定晶界构型的因素

如右图所示，两个相同的晶粒和第三个晶粒接触，第三个晶粒可以使与晶粒1相同的晶粒，也可以是与晶粒1不同的晶粒或者是液相或气相，体系达到平衡时， $\gamma_{1,1}=2\gamma_{1,2}\cos(\theta_2/2)$ 。

(一) 固—固—固界面

如果是同一种晶体组成的多晶材料，则 $\gamma_{1,1}=\gamma_{1,2}$ ， $\theta_1=\theta_2=120^\circ$ 。此时晶粒的形状应是六边形。

(二) 固—固—气界面



如果系统中有气相，两个颗粒间的界面在高温下经过充分的时间使原子迁移或气相传质而达到平衡，形成固—固—气界面。

根据界面张力平衡关系：

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\gamma_{1,2}}{\gamma_{1,1}}$$

式中， Ψ 角为槽角。

(三) 固—固—液界面

如果系统中有液相，就构成了固—固—液界面，这在由液相烧结而得到的多晶体中是十分普遍的。界面张力之间的关系：

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma_{1,2}}{\gamma_{1,1}}$$



8、晶界应力

晶界应力与热膨胀系数差、温度变化以及厚度成正比。如果晶体的热膨胀是各向同性， $\Delta\alpha=0$ ，晶界应力就不会发生；如果产生晶界应力，则复合层愈厚，应力也愈大。所以在多晶材料中，晶粒愈粗大，材料强度愈差，抗冲击性能也愈差，反之，则强度与抗冲击性能好，这与晶界应力的存在有关。

9、粘土荷电的原因

①粘土晶格内的同晶置换

黏土所带负电荷主要是由于黏土晶格内离子的同晶置换所产生的。

②颗粒边面断裂

当黏土粒子在边面上断裂时，其周期性排列被中断，断面上质点的电价不能饱和，从而带电。

③粘土内腐蚀质的离解

黏土表面通常吸附了一些腐烂的有机质，由于这些有机质中的羧基（—COOH）和羟基（—OH）的氢解离而可能使黏土表面带负电，由此产生的负电荷的数量与介质的 pH 有关。pH 越大，即碱性越强，越有利于 H^+ 离子解离，产生的负电荷越多。

10、粘土与水的作用、粘土泥浆属于塑性流动

通过对黏土的热分析表明，黏土中的水有两种：结合水（吸附水）和结构水。

对于黏土—水系统，结合水往往更为重要。黏土带有结合水的原因是一黏土的同晶置换，使电价不平衡而吸附阳离子，这些被吸附的阳离子又是水化的，从而使黏土粒子带有结合水；黏土粒子表面或层间的氧可与靠近表面的水分子通过氢键而键合；黏土粒子表面带电，存在着一个静电场，使得极性水分子在黏土表面上发生定向排列。

11、电动电位的概念，以及影响因素

①概念：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这电位差，这个电位差称电动电位或 ζ -电位。

②影响因素：

ζ -电位的高低与阳离子的电价和浓度有关

黏土矿物组成

电解质阳离子的作用

黏土胶粒形状和大小

表面光滑程度

一般说来， ζ -电位越高，泥浆越稳定，流动性也越好

阳离子交换序

$H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$

12、泥浆胶溶的机理与条件

机理：泥浆胶溶过程实际上是拆开泥浆的内部结构，使边一边，边一面结合转变为面一面排列的过程，这种转变进行得愈彻底，泥浆愈稳定，黏度降低也愈显著

条件：

①介质呈碱性

②必须有一价碱金属阳离子交换黏土中原来吸附的高价离子。

③阴离子的聚合作用

13、泥浆发生触变的原因：泥浆的不完全胶溶

在不完全胶溶的黏土片状颗粒的活性边面上尚残留少量正电荷未被完全中和或边面负电荷还不足以排斥板面负电荷，以致形成局部的边一面或边一边结合，组成三维网状架构，直至充满整个容器，并将大量自由水包裹在网状空隙中，形成疏松而不活动的空间架构。由于结构中仅存在部分边一面吸引，又有另一部分仍保持边一面相斥的情况，因此这种结构很不稳定的。只要稍加剪切应力就能破坏这种结构，而使包裹的大量“自由水”释放，泥浆流动性又恢复。但由于存在部分边一面吸引，一旦静止三维网状架构又重新建立，因此，泥浆系统的“卡片结构”是其具有触变性的根本原因。

黏土泥浆只有在一定条件下才能表现出触变性

①黏土泥浆含水量：泥浆愈稀，黏土胶粒间距离越远，边一面静电引力小，胶粒定向性弱，不易形成触变结构。

②黏土矿物组成：黏土的触变效应与矿物结构遇水膨胀有关。

③黏土胶粒大小与形状：黏土颗粒愈细，活性边表面愈多，愈易形成触变结构。

④电解质种类与数量：触变效应与吸附的阳离子及吸附离子的水化密切相关。

⑤温度的影响：温度升高，质点的热运动加剧，颗粒间联系减弱，触变不易建立。

黏土和水作用
以后，水在黏
土胶粒周围随
着距离的增大可
分为：牢固结合水、
松结合水、自由水。

14、粘土的可塑性

当黏土与适当比例的水混合均匀制成泥团时，该泥团受到高于某一数值的剪切应力作用后，可以塑造成任何形状，当去除应力后泥团仍能保持其形状，这种性质称为可塑性。

15、瘠性料的悬浮与塑化

方法：①控制料浆的 pH。

②通过添加表面活性物质的吸附。

黏土质点表面与扩散层之间的总电位差称为热力学电位差，用 ψ 表示。 ψ_1 电位则是吸附层与扩散层之间的电位差，显然 $\psi > \psi_1$ ，

第五章 相图

考点:

- 1、相律以及相图中的一些基本概念
相、独立组分、自由度等
- 2、自由度与相图坐标系统的关系
- 3、等含量规则、等比例规则、杠杆规则、三角形规则、
连线规则、切线规则、重心规则等。
- 4、可逆与不可逆多晶转变的特点
- 5、一致熔和不一致熔化合物的特点
- 6、三元相图析晶路径的分析
判断化合物的性质
划分副三角形（与无变量点的关系）
标出界线上的温度走向和界线的性质
确定无变量点的性质
分析具体的析晶路程

知识点:

- 1、相律以及相图中的一些基本概念

相图就是表示物质的状态与温度、压力、成分之间的关系简明图解，即相图是研究一个多组分（或单组分）多相体系的平衡状态随时间、压力、组分浓度等变化而改变的规律。

相：指系统中具有相同物理性质和化学性质的均匀部分。

独立组分：指足以表示形成系统中各相组成所需要的最少数目的物质，它的数目称为独立组分数，用符号 C 表示。

组分：系统中每一个能单独分离出来并能独立存在的化学物质。组分的数目称为组分数。

$$F = C - P + 2$$

F ：自由度，即在温度、压力、组分浓度等可能影响系统平衡状态的变量中，可以在一定范围内任意改变而不会引起旧相消失或新相产生的独立变量的数目。

C ：独立组分数，即构成平衡物质所有各相组成所需要的最少组分数。

P ：相数。

2：指温度和压力这两个影响系统平衡的外界因素。

在系统中各组分之间如果不发生化学反应，则独立组分数=组分数。

系统中若存在化学反应，则独立组分数=组分数-独立化学平衡关系式数。

可逆转变形式的特点：晶型转变温度低于两个晶相的熔点，而且晶型转变温度点处在稳定相区之内。

不可逆转变形式的特点：晶型转变温度高于两个晶相的熔点，并且晶型转变温度点处在稳定相区之内。

- 2、自由度与相图坐标系统的关系

最大自由度就是相图的坐标

- 3、具有一个低共熔的简单二元相图

特点：两个组分在液态时能以任何比例互溶，形成单相溶液，但在固态时则完全不互溶，两个组分各自从液相中分别结晶。

水型物质相图的特点：熔点曲线向左倾斜，斜率为负值。这意味着压力增大，其熔点下降，……熔融时体积收缩。

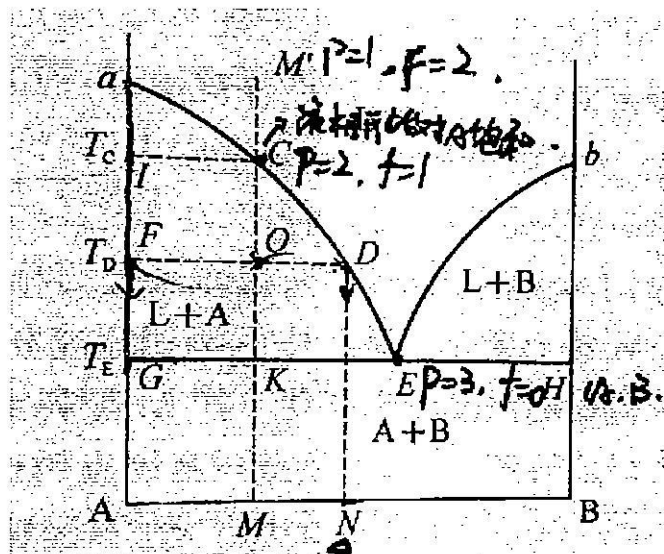
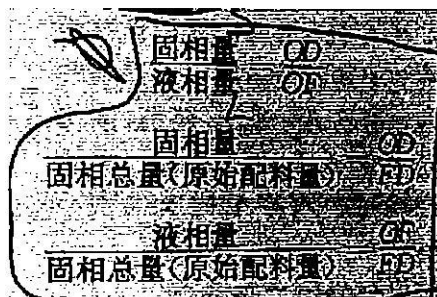


图 5-7 具有一个低共熔点的简单二元相图

在 T_D 温度下的固相量和液相量，根据杠杆规则



M' 点的析晶路线:

液相点: $M' \rightarrow C \rightarrow L \rightarrow A \rightarrow E \rightarrow A+B, F=0$

固相点: $M' \rightarrow A \rightarrow C \rightarrow A+B \rightarrow K$

4、生成一个一致熔化合物的二元相图

所谓一致熔化合物是一种稳定的化合物，它与正常的纯物质一样具有固定的熔点，熔化时，所产生的液相与化合物组成相同，故称一致熔。

5、生成一个不一致熔化合物的二元相图

所谓不一致熔化合物是一种不稳定的化合物。加热这种化合物到某一温度，便发生分解，分解产物是一种液相和一种晶相，二者组成与化合物组成皆不相同，故称不一致熔。

熔体 2 的结晶路线可以用下列表达式表示:

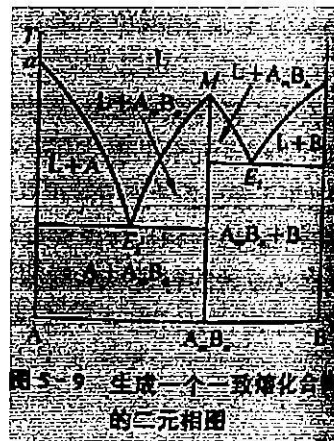
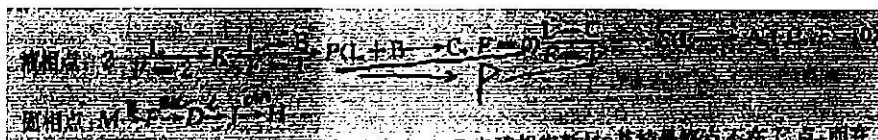
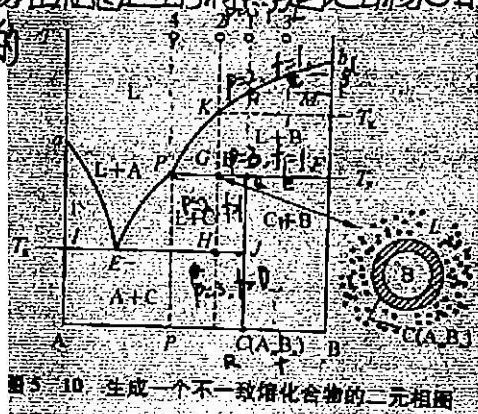


图 5-9 生成一个一致熔化合物的二元相图

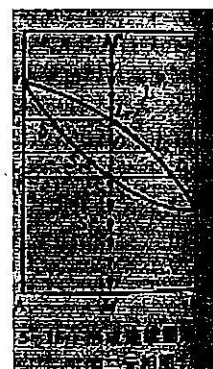
不一致熔化合物在相图上的特点,是化合物C的组成点,位于其液相线PE的组成范围以外,即CD线偏在PE的一边,而不与其直接相交。



形成连续固溶体的二元相图: 此相图的最大特点, 是: 没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点, 因为此系统内只存在液态和固态两个相, 不可能出现三相平衡状态。

Figure 5-11 consists of two phase diagrams for a binary system. The left diagram shows a congruent melting point where the liquid phase (L) is in equilibrium with the solid phase (A+B) at the melting point. The right diagram shows an incongruent melting point where the liquid phase (L) is in equilibrium with a solid phase (A+B) at the melting point, and the solid phase is further divided into A and B components.

Figure 5-13 is a binary phase diagram for a system with components A and B. The vertical axis represents temperature (T) and the horizontal axis represents composition from A to B. The diagram shows a liquid phase (L) above a eutectic point E. Below E, there are two solid phases: A+B and A₂+B. The eutectic reaction is labeled L ↔ A+B + A₂+B. The diagram is divided into regions by phase boundaries.

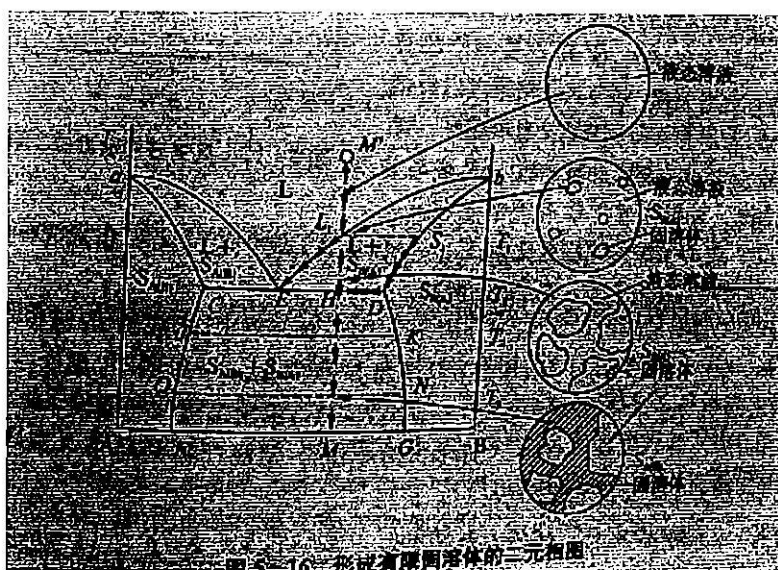


液相线 aL2b 以上的相区是高温熔体单相区，固相线 aS3b 以下的相区是固溶体单相区，处于液相线与固相线之间的相区则是液态溶液与固态溶液（固溶体）平衡的固液二相区。

组分 A、B 间可以形成固溶体，但溶解度是有限的，不能以任意比例互溶。

SA(B)表示 B 组分溶解在 A 晶体中所形成的固溶体

SB(A)表示 A 组分溶解在 B 晶体中所形成的固溶体

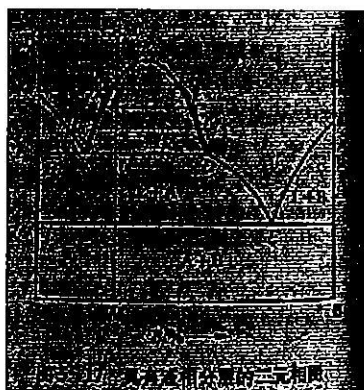


M'熔体的结晶路程可用固、液相点的变化表示如下：

液相点： $M' \xrightarrow{F=2} L \xrightarrow{F=1} L_1 \xrightarrow{F=1} L_2 \xrightarrow{F=0} E(L \rightarrow S_{A(12)} + S_{B(12)}, F=0)$

固相点： $S_1 \rightarrow D \rightarrow H$

10、具有液相分层的二元相图



M'熔体的结晶路程可用固、液相点的变化表示如下：

液相点： $M' \xrightarrow{F=2} L \xrightarrow{F=1} L_1 \xrightarrow{F=1} L_2 \xrightarrow{F=0} E(L \rightarrow S_{A(12)} + S_{B(12)}, F=0)$

固相点： $H \rightarrow I \rightarrow J$

三元相图的基本知识

$$F=C-P+1=3-P+1=4-P$$

当 $F=0$ 时， $P=4$ ，即三元凝聚系统可能存在的平衡共存的相数最多为 4 个；

当 $P=1$ 时， $F=3$ ，即系统的最大自由度数是 3。

等比例规则：

从浓度三角形某顶点引出射线上的各点，其组成中另外两个组分含量的比例不变。

等含量规则：

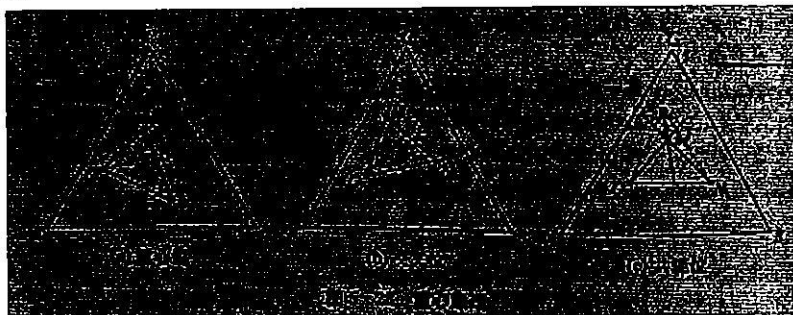
平行于浓度三角形某一边的直线上的各点，其第三组分的含量不变。

杠杆规则：

包括两层含义：①在三元系统内，由两个相（或混合物）合成一个新相时（或新的混合物），新相的组成点必在原来两相组成点的连线上。

②新相的组成点与原来两相组成点的距离和两相的量成反比。

重心原理：



1、P 点处在 $\triangle MNQ$ 内部

从 P 相中可以分解出 M、N、Q 三相，P 点所处的这种位置叫做重心位。

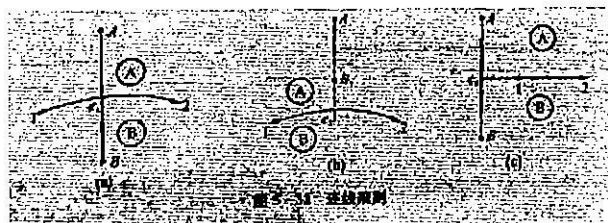
2、P 点处于 $\triangle MNQ$ 某条边的外侧，且在另两条边的延长线范围内

从 P 和 Q 两相可以合成 M 和 N 两相 $P+Q \rightarrow M+N$ ，P 点所处的位置叫做交叉位。

3、P 点处于 $\triangle MNQ$ 某一角顶（如 M）的外侧，且在形成此角顶的两条边（QM、NM）的延长线范围内

从 P、N、Q 三相可以合成 M 相，按一定比例同时消耗 P、N、Q 三相可以得到 M 相， $P+N+Q \rightarrow M$ ，P 点所处的这种位置叫做共轭位。

连线规则



连线规则是用来判断界线的温度走向的。“将一条界线（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。”所谓相应的连线是指与对应界线上的液相图的两个晶相组成点的连接直线。

切线规则

切线规则用于判断三元相图上界线的性质。“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，其中远离交点的晶相被回吸。

为了区别这两类界线，在三元相图上共熔界线的温度下降方向规定用单箭头表示，而转熔界线的温度下降方向则用双箭头表示。

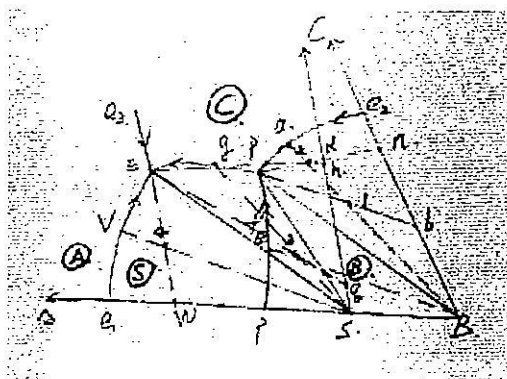
重心规则

重心规则用于判断无变量点的性质。”如无变量点处于其相应的副三角形的重心位，则该无变量点为低共熔点；如无变量点处于其相应的副三角形的交叉位，则该无变量点为单转熔点；如无变量点处于其相应的副三角形的共轭位，则该无变量点为双转熔点。”所谓相应的副三角形是指与该无变量点的液相平衡共存的三个晶相组成点连成的三角形。

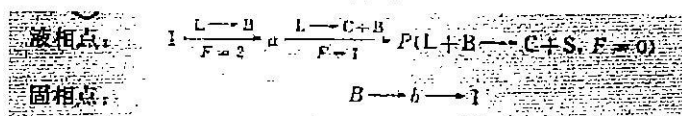
三角形规则

三角形规则用于确定结晶产物和结晶终点的。“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终点。”

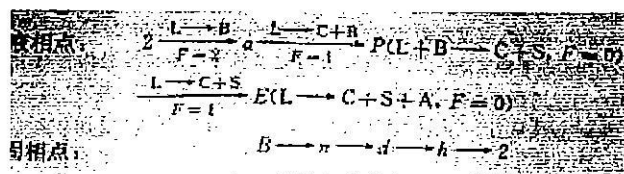
结晶路程



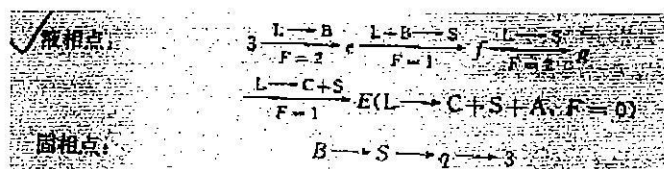
配料 1 高温熔体的析晶路程可以用下述表达式表示：



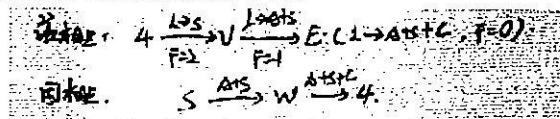
配料 2 的结晶路程可用液固相点的变化表示为：



配料 3 的结晶路程可用液固相点的变化表示为：

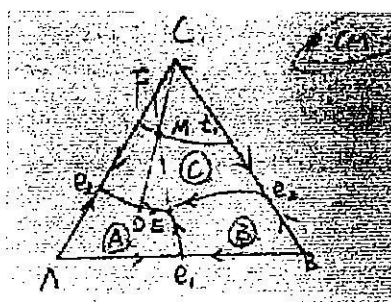


配料 4 的结晶路程可用液固相点的变化表示为：



三元相图的基本类型

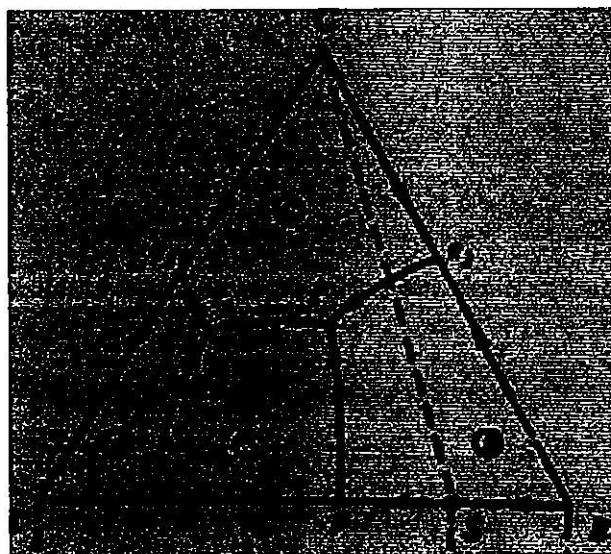
1、具有一个低共熔点的简单三元相图



M' 点的析晶路程:

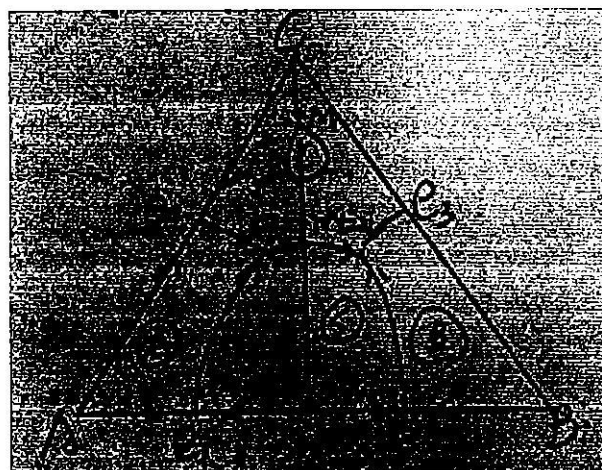


2、生成一个不一致熔二元化合物的三元相图



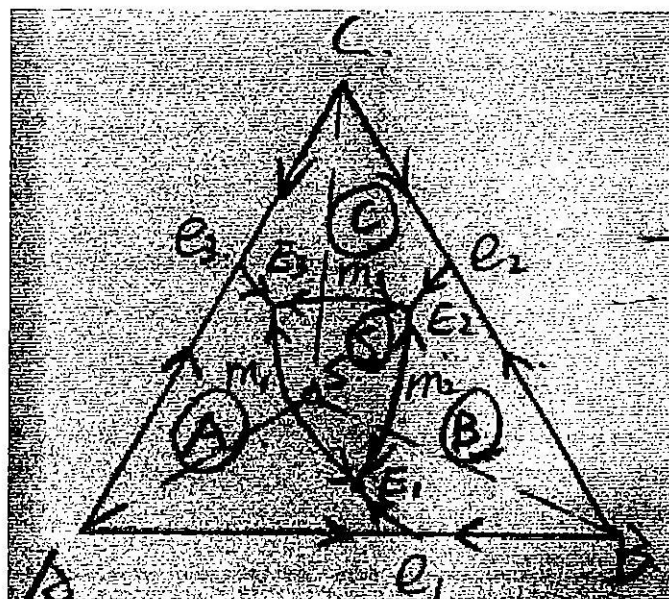
不一致熔化合物 S 的组成点不在其初晶区范围内, 这是所有不一致熔二元或三元化合物在相图上的特点。

3、生成一个一致熔二元化合物的三元相图



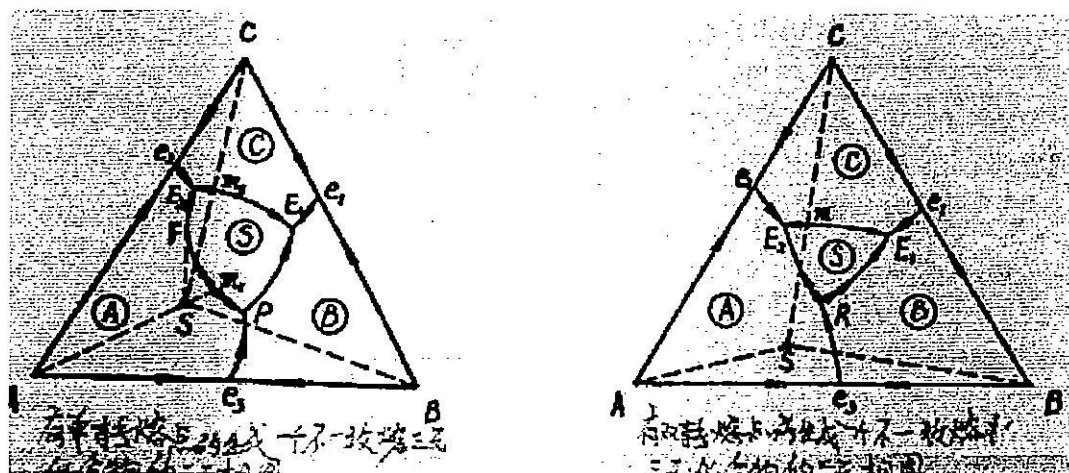
一致熔化合物 S 的组成点在其初晶区范围内, 这是所有一致熔二元或三元化合物在相图上的特点。

4、生成一个一致熔三元化合物的三元相图



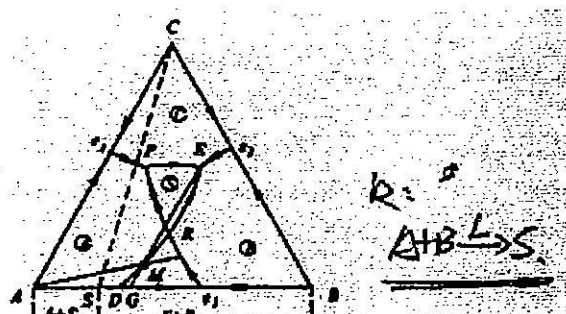
三元化合物的 S 的组成点处于其初晶区⑤内，因而是一个一致熔化合物。

5、生成一个不一致熔三元化合物的三元相图



三元化合物的 S 的组成点处于其初晶区⑤以外，因而是一个不一致熔化合物。

6、生成一个固相分解的二元化学物的三元相图



特点：高温分解，低温稳定。

其中 R 是过渡点，不是析晶结束点。

分析复杂相图的主要步骤

1、判断化合物的性质

根据化合物组成点是否落在其初晶区内，判断化合物性质属一致熔或不一致熔；另外，若化合物组成点落在浓度三角形内为三元化合物，若落在浓度三角形的三条边上就为二元化合物。

2、划分分三角形

通过补画连线来划分分三角形，使复杂相图简单化。

3、标出界线上温度下降方向

应用连线规则判断，并用箭头标出界线上温度下降的方向。

4、判断界线的性质

应用切线规则判断界线的性质，共熔性质的界线(标单箭头来表示)，转熔性质的界线(标双箭头来表示)。

5、确定无变量点的性质

根据重心规则或者交汇于无变量点的三条界线上温度下降方向，来确定无变量点的性质。

6、分析冷却析晶过程

第六章 扩散

考点:

- 1、固体中扩散的特点
- 2、菲克定律 (宏观现象)
 - 菲克第一定律: 稳态扩散
 - 菲克第二定律: 不稳态扩散
- 3、扩散系数是一个什么样的参数 ($D \propto \tau^2$)
- 4、扩散推动力 (化学位梯度)
- 5、扩散系数的一般热力学关系式及其讨论
- 6、质点的扩散方式 (五种、其中空位最常见, 所需能量最小)
- 7、本征扩散、非本征扩散, 及其相应的扩散系数 D 和扩散活化能
 - 产生本征扩散与非本征扩散的原因与条件, 分析、计算
 - 非化学计量化合物中的扩散

根据布朗的布朗运动理论, 扩散系数主要决定于质点的有效跃迁频率, 迁移自由行程 λ .

知识点:

1、固体中扩散

定义: 扩散是指一个系统由非均化不平衡状态向均化平衡状态转化而引起粒子迁移的现象。

特点: (1) 构成固体的所有质点均束缚在三维周期性势阱中, 质点与质点的相互作用强。故质点的每一步迁移必须从热涨落或外场中获取足够的能量以克服势阱的能量。因此, 固体中明显的质点扩散常开始于较高的温度, 但实际上有往往低于固体的熔点或软化点。

(2) 晶体中原子或离子依一定方式所堆积成的结构将以一定的对称性和周期性限制着质点每一步迁移的方向和自由行程。所以晶体中质点扩散往往各向异性, 其扩散速率也远低于流体质点的扩散速率。

2、菲克定律 (宏观现象)

稳定扩散: 指扩散过程中扩散物质的浓度分布不随时间变化的扩散过程。

不稳定扩散: 指扩散物质浓度分布随时间变化的一类扩散。

菲克第一定律: 在扩散过程中, 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的物质流量与该物质在截面上的浓度梯度成正比。

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

菲克第二定律: ①引出边界边条件

②引入变量, 把偏微分方程变为全微分方程

③求解微分方程

④引入高斯误差函数

3、扩散系数 ($D \propto \tau^2$)

粒子不是沿一定取向跃迁而是无序的游动扩散过程, 每一次跃迁都和先前一次无关, 这种扩散系数 D_r 称为无序游动扩散系数。

自扩散系数 D 是基于无序游动扩散过程的, 但必须考虑相关因子 f 。

4、扩散推动力 (化学位梯度)

5、扩散系数的一般热力学关系式及其讨论

$$D_i = RTB_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)$$

式中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)$ 为扩散系数的热力学因子。

对于理想混合体系，活度系数 $\gamma_i=1$ ，则有 $D_i=D_i^*=RTB$ ，通常 D_i^* 为本征扩散系数， D_i 为本征扩散系数。

对于非理想混合体系，则有以下两种情况。

(1) 当扩散系数的热力学因子大于零，则 $D_i>0$ ，称为正常扩散，即物质流将从高浓度处流向低浓度处，扩散的结果使溶质趋于均匀化。

(2) 当扩散系数的热力学因子小于零，则 $D_i<0$ ，称为反常扩散或逆扩散，扩散的结果使溶质偏聚或分相。

6、质点的扩散方式

空位机制；间隙机制；亚间隙机制；直接易位机制；环易位机制

其中空位机制最常见，所需能量最小

7、本征扩散、非本征扩散

本征扩散：指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的质点迁移现象。

本征扩散系数 $D=D_0\exp[-(\Delta H_f/2+\Delta H_m)/RT]$

特点：本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能组成，一般发生在高温时。

非本征扩散：由不等价杂质离子的掺杂造成空位，由此引起的质点迁移现象。

非本征扩散系数 $D=D_0\exp[-\Delta H_m/(RT)]$

特点：非本征扩散的活化能由质点迁移能组成，一般发生在低温时。

8、影响扩散的因素

①温度的影响

有扩散系数的一般表达式 $D=D_0\exp(-Q/RT)$ 可知，扩散系数与温度呈指数关系。温度越高，原子的能量越大，越容易跃迁，扩散系数越大。同时扩散活化能 Q 值越大，说明温度对扩散系数的影响越敏感。

②组成的影响

③化学键的影响

④晶体结构的影响

⑤杂质的影响

补充：

1、空位扩散机制



式中， ΔG_f 为空位形成能； ΔG_m 为原子跃迁所需克服的能垒； γ 为常数，与晶体结构有关，常称为几何因子； ν_0 是格点原子振动频率。

考虑热力学关系式 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ ，则上式可改写为

$$D = \frac{\gamma \Delta G_f \nu_0}{2} \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

上述讨论以空位来源于本征热缺陷为前提，因此扩散系数称为本征扩散系数或自扩散系数。

2、杂质离子固溶引起的空位扩散



空位机构扩散系数中应考虑晶体结构中总空位浓度 $N_V=N_V'+N_I$ 。其中 N_V' 和 N_I 分别为本征空位浓度和杂质空位浓度。此时扩散系数应由下式表示：

$$D = \gamma a^2 \nu_s (N_v + N_i) \exp\left(\frac{\Delta S_v}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right)$$

在温度足够高的情况下，结构中来自于本征缺陷的空位浓度 N_v 可远大于 N_i ，此时扩散为本征缺陷所控制，扩散活化能 Q 和频率因子 D_0 分别等于：

$$\begin{cases} Q = \frac{\Delta H_v}{2} + \Delta H_m \\ D_0 = \gamma a^2 \nu_s \exp\left[\left(\frac{\Delta S_v}{2} + \Delta S_m\right)/R\right] \end{cases}$$

当温度足够低时，结构中本征缺陷提供的空位浓度 N_v 可远小于 N_i ，

$$D = \gamma a^2 \nu_s N_i \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right)$$

因扩散受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制，因此称之为非本征散。相应的 D 则称为非本征扩散系数，此时扩散活化能 Q 与频率因子 D_0 为：

$$\begin{cases} Q = \Delta H_i \\ D_0 = \gamma a^2 \nu_s N_i \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right) \end{cases}$$

3、非化学计量氧化物中的扩散

(一) 金属离子空位型

$$D_v = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} \gamma a^2 \nu_s p_A^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_A/2}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_A/2}{RT}\right)$$

若温度不变，用 $\ln D$ 与 $\ln p_{O_2}$ 作图所得直线斜率为 $1/6$ 。

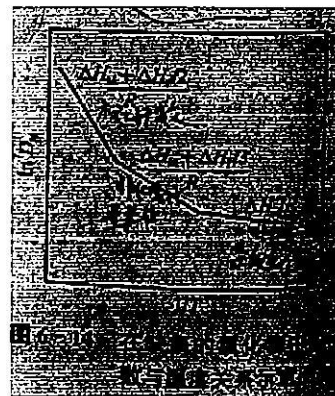
若氧分压不变， $\ln D \sim 1/T$ 直线斜率负值为 $(\Delta H_v + \Delta H_A/2)/R$ 。

(二) 氧离子空位型

$$D_o = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} \gamma a^2 \nu_s p_A^{1/2} \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S_A/2}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v + \Delta H_A/2}{RT}\right)$$

对于过渡金属非化学计量氧化物，氧分压的增加将有利于金属离子的扩散而不利于氧离子的扩散。

但无论是金属离子或氧离子空位型，其扩散系数和温度的关系都是 $(\Delta H_v + \Delta H_A/2)/R$ ，表现在 $\ln D - 1/T$ 直线中具有相同的斜率。倘若在非化学计量氧化物中同时考虑本征缺陷空位、杂质缺陷空位以及由于气氛改变所引起的非化学计量空位对扩散系数的贡献，则 $\ln D - 1/T$ 图有含两个转折点的直线段所构成。高温段与低温段分别为本征空位和杂质空位所致，而中温段则为非化学计量空位所致。图 6-14 示意地给出了这一关系。



4、间隙扩散机制

与空位扩散机制同理，间隙机制的扩散系数可以写成为：

$$D = \gamma a_i^2 \nu_i \exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right)$$

为了方便起见，习惯上将各种晶体结构中以空位和间隙机制扩散的扩散系数的表达式统一为：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D_0 是非温度显函数项，称为频率因子。 Q 称为扩散活化能，当以空位机制扩散时，扩散活化能有空位形成能和空位迁移能两部分组成，而以间隙机制扩散时，扩散活化能只有间隙原子迁移能。

1. 根据质点扩散的微观运动，简述扩散系数 D 的物理含义：

对于晶体来说，存在着热起伏，当温度一定时，热起伏将使一部分粒子获得能量，得以扩散。扩散系数与单位时间内原子跃迁次数有关，与扩散机制有关，还和原子跃迁到邻近空位的跃迁频率以及原子相邻的可供跃迁结点数有关。

第七章 固相反应

考点:

- 1、固相反应的定义、泰曼温度
- 2、固相反应的转化率
- 3、固相反应的一般动力学关系 (反应的总阻力=各个分阻力之和)
- 4、固相反应的特点 (化学反应动力学范围、扩散动力学范围)
- 5、杨德尔方程 $G < 0.3$
- 16、金斯特林格方程 $G < 0.8$

知识点:

1、固相反应的定义、泰曼温度

(一) 固相反应

定义: 狭义上讲: 固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。

广义的讲: 凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。

特点: (1) 固体质点 (原子、离子或分子) 间具有很大的作用力, 因此固态物质的反应活性通常较低, 速度较慢。

(2) 在低温时固体在化学上一般是不活泼的, 因而固相反应通常需在高温下反应。

(二) 泰曼温度

定义: 固相反应开始温度远低于反应物的熔融温度或系统的低共熔温度, 通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度, 这个温度称为泰曼温度或烧结温度。

海德华定律: 当反应物之一存在多晶转变时, 则此转变温度也往往是反应开始变得显著的温度, 这一规律称为海德华定律。

2、固相反应的转化率

所谓转化率一般定义为参与反应的一种反应物, 在反应过程中被反应了的体积分数。



3、固相反应的一般动力学关系

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{Kc_0} + \frac{Dc_0}{\delta}$$

由扩散和化学反应构成的固相反应历程其整体反应速度的倒数为扩散最大速率倒数和化学反应最大速率倒数之和。

①扩散速率》化学反应速率 (反应阻力主要来源于化学反应)

$$V = Kc_0 = V_{Rmax}$$

表明化学反应速度控制—属化学反应动力学范围

②化学反应速率》扩散速率 (反应阻力主要来源于扩散)

$$V = D \frac{c_0 - c}{\delta} = D \frac{c_0}{\delta} = V_{Dmax}$$

表明: 反应过程由扩散速度控制。

4、扩散动力学

(一) 杨德尔方程 $G < 0.3$

考虑实际情况中, 固相反应通常以粉末状物料为原料, 为此杨德尔假设: ①反应物是半径为

R_0 的等径球粒；②反应物 A 是扩散相，即 A 成分总是包围着 B 的颗粒，而且 A、B 与产物是完全接触的，反应自球面向中心进行。

$$\tau = R_0^2 [1 - (1-G)^{1/3}]^2$$

杨德尔方程的积分式为：

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1-G)^{1/3}]^2$$

$$F_y(G) = [1 - (1-G)^{1/3}]^2 = \frac{K_f}{R_0^2} \tau$$

杨德尔方程的微分式为：

$$\frac{dG}{dt} = K_f \frac{(1-G)^{1/3}}{1 - (1-G)^{1/3}}$$

适用条件：稳定扩散；反应初期；反应转化率较小或 x/R_0 比值很小的情况。

将圆球模型的转化率公式带入平板模型的抛物线速度方程的积分式中就限制了杨德尔方程只能用于反应初期。

优点：较长时间以来一直作为一个较经典的固相反应动力学方程而被广泛接受，适用于反应初期，反应转化率较小时十分准确而简便。

缺点：只能用于反应初期。

(二) 金斯特林格方程 $G < 0.8$

$$\frac{dx}{dt} = K_g \frac{R}{1 + (R^2 - x^2)}$$

积分上式：

$$x^2 \left(1 - \frac{2-x}{3R} \right) = 2K_g t$$

将球形颗粒的转化率关系式代入上式，经整理即可得出以转化率 G 表示的金斯特林格动力学方程的积分和微分式：

$$F_x(G) = 1 - \frac{2}{3}G = (1-G)^{2/3} = \frac{2K_g}{R^2 K_K}$$

$$\frac{dG}{dt} = K_K' \frac{(1-G)^{2/3}}{1 - (1-G)^{2/3}}$$

式中， $K_K' = 1/3K_K$ ，均称为金斯特林格动力学方程速率常数。

金斯特林格动力学方程并没有考虑反应物与生成物密度不同所带来的体积效应。

优点：能够描述转化率很大的情况，普通性较好。

缺点：只用于以稳定扩散为基本假设。

适用条件：转化率小于 0.8，以稳定扩散为基本假设。

(三) Carter 动力学方程

$$F_{Ca}(G) = [1 + (Z-1)G]^{2/3} + (Z-1)(1-G)^{2/3} = Z + 2(1-Z)Kt$$

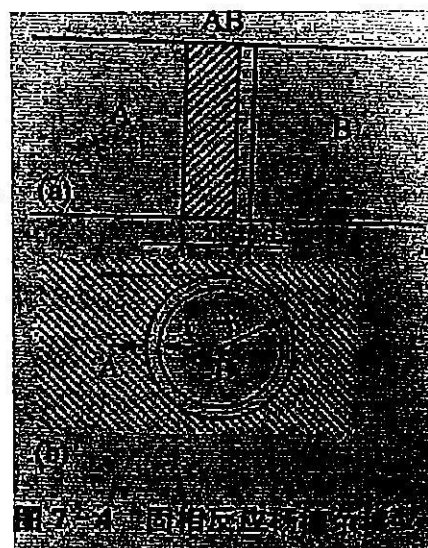
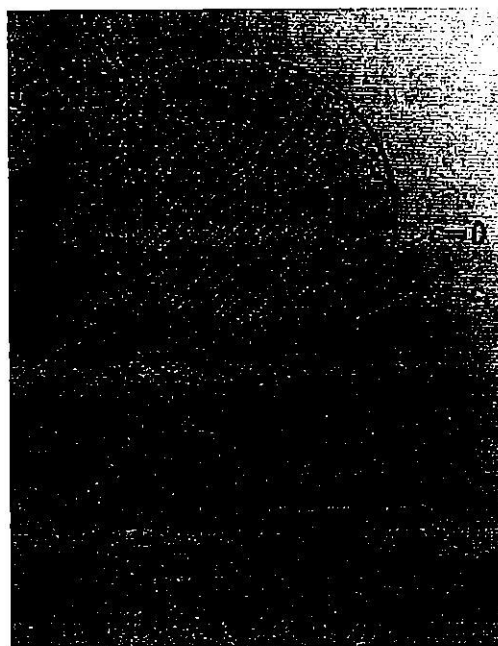


图 2-4 固相反应示意图



式中， Z 为消耗单位体积 B 组分所生成产物 C 组分的体积。

5、影响固相反应的因素

- ①反应物化学组成与结构的影响
- ②反应物颗粒尺寸及分布的影响
- ③反应温度、压力与气氛的影响
- ④矿化剂及其他影响因素

加矿化剂产生的作用：影响晶核的生成速率；影响结晶速率及晶格结构；降低体系共熔点，改善液相性质。

在反应温度下,当固相反应的某一相发生晶型转变时,反应速度是加快。
从熔体中析晶的过程分二步完成首先是晶核形成,然后就是晶体生长过程。均匀成核的成核速率由 D 因子和 P 因子所决定的

第八章 相变

考点:

- 1、相变的概念
- 2、相变的分类
- 3、一级相变、二级相变
- 4、固态相变
马氏体相变的概念与特征、有序—无序相变的概念
- 5、相变过程中的亚稳态与形成亚稳区的原因
- 6、晶核的形成条件、临界晶核半径 r_k 、成核位垒 (要有 ΔT)
- 7、均匀成核速率,影响成核速率的因素:核坯的数目、质点加到核坯上的速率

$$I_v = P \cdot D$$

- 8、均匀成核、非均匀成核 (非均匀成核速率)
- 9、晶体生长速率
- 10、成核与晶体生长相比,需要更大的 ΔT
- 11、分相现象、分相的概念及判断
- 12、玻璃析晶热处理分析

知识点:

- 1、相变的概念

相变过程是指物质从一个相转变为另一个相的过程,一般相变前后的化学组分不变,因而相变是一个物理过程不涉及化学反应。

从狭义上讲:相变仅限于同组分的两相之间的结构变化。

从广义概念:相变应包括过程前后相组成发生变化的情况。

- 2、相变的分类

按动力学分类:

一级相变:体系由一相变为另一相时,两相的化学势相等,化学势的一级偏微熵不相等的相变,并伴随着相变热和相变体积的变化。

二级相变:化学势相等,化学势的一级偏微熵相等,化学势的二级偏微熵不相等的相变,无相变潜热,没有体积的不连续变化而只有热容、热膨胀系数和等压膨胀系数的不连续变化。

按相变方式分类:

成核—长大型相变:由程度达、范围小的浓度起伏开始发生相变,并形成新相核心称为成核—长大型相变。

连续型相变:由程度小、范围广的浓度起伏连续地长大形成新相,称为连续型相变。

按质点迁移特征分类:

扩散型:扩散型相变的特点是相变依靠原子(或离子)的扩散来进行的。

无扩散型:无扩散型相变主要是在低温下进行的纯金属同素异构转变以及一些合金中的马氏体转变。

按动力学分类:固态相变中的扩散型相变可分为五种。

①脱溶转变 这是由亚稳定的过饱和固溶体转变为一个稳定的或亚稳定的脱溶物和一个更稳定的固溶体,可以表示为: $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 。

②共析转变 指一个亚稳相被其他两个更稳定相的混合物所代替,其反应可以表示为: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 。

③有序—无序转变 $\alpha'_{(有序)} \rightarrow \alpha_{(无序)}$

④块型转变 母相转变为一种或多种成分相同而晶体结构不同的新相。

⑤同素异构转变 又叫多形性转变,是指单元系统的相变,其原因在于不同的晶体结构在不同的温度范围内是稳定的。

3、固态相变(晶体结构的变化;化学成分的变化;有序程度的变化)

特点:固态相变阻力大;原子迁移率低;非均匀成核;低温相变时会出现亚稳相;新相往往都有特定的形状;多种结构形式的界面;新相与母相之间存在一定的位相关系;母相上形成新相。

马氏体相变的概念:

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的相变称为马氏体相变。

相变的马氏动力是新相和母相间的体积自由能差——靠过冷度来获得。

马氏体相变的特征:

①存在习性平面 伴随马氏体相变的宏观变形——凹凸效应。

②马氏体相变的无扩散性

③马氏体相变往往以很高的速度进行,有时高达声速

④马氏体相变没有一个特定的温度,而是在一个温度范围内进行的

马氏体相变的结晶学特征:

相变时新相与母相有严格的取向关系;靠切变维持共格关系,并存在一个习性平面;在相变前后保持既不扭曲变形也不旋转的状态,在宏观上是连续的。

无扩散型相变的特点:

①存在均匀切变而引起形状的变化(晶体外形的变化)。

②新相与母相的化学成分相同。

③可以在低温下进行,相变速度快。

④新相与母相之间存在一定的位相关系。

有序—无序相变的概念:

在许多合金与固溶体中,在高温时原子排列呈无序状态,而在低温时则呈有序状态,这种随温度升降而出现低温有序和高温无序的可逆转变过程。

4、相变过程的推动力

相变过程的推动力是相变过程前后自由能的差值 $\Delta G_{T,P} \leq 0$ 。

(一)相变过程的温度条件

等温等压下: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

平衡状态下, $\Delta G = 0$, 则 $\Delta H - T_0\Delta S = 0$, $\Delta S = \Delta H/T_0$

若任意一温度 T 的不平衡条件下 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H(T_0 - T)/T_0 = \Delta H\Delta T/T_0$$

①相变放热, 即 $\Delta H < 0$ 要使 $\Delta G < 0$, 必须有 $\Delta T > 0$, $\Delta T = T_0 - T > 0$, 即 $T_0 > T$, 表明过程必须“过冷却”。

②相变吸热, 即 $\Delta H > 0$ 要使 $\Delta G < 0$, 必须有 $\Delta T < 0$, $\Delta T = T_0 - T < 0$, 即 $T_0 < T$, 表明过程必须“过热”。

因此: 相变驱动力可以表示为过冷度(过热度)的函数, 相平衡理论温度与系统实际温度之差即为该相变过程的推动力。

(二)相变过程的压力和浓度的条件

恒温可逆不做有用功时: $dG = VdP$, 对理想气体而言, $\Delta G = \int VdP = \int RT/PdP = RT\ln P_2/P_1$ 。

要使相变自发进行, 必须 $\Delta G < 0$, 即 $P > P_0$ 。即使凝聚相变自发进行, 系统的饱和蒸汽压应大于平衡蒸汽压 P_0 。这种过饱和蒸汽压差就是凝聚相变过程的推动力。

对溶液而言, $\Delta G = RT\ln c/c_0$ 。若是电解质溶液还要考虑电离度 α , 即 1mol 能离解 α 个离子。

$$\Delta G = \alpha RT\ln c/c_0 = \alpha RT\ln(1 + \Delta c/c) \approx \alpha RT\Delta c/c$$

要使相变过程自发进行, $\Delta c > 0$, 即 $c > c_0$ 。液相要有过饱和度和浓度, 他们之间的差值 $c - c_0$ 即为这一相变过程的推动力。

综上所述: 相变过程的推动力应为过冷度、过饱和浓度、过饱和蒸汽压。

5、相变过程中的亚稳态与形成亚稳区的原因

这种在理论上应发生相变而实际上不能发生相变的区域称为亚稳区。在亚稳区内, 旧相能以亚稳态存在, 而新相还不能生成。这是由于当一个新相形成时, 它是以一微小液滴或微小晶粒出现, 由于颗粒很小, 其饱和蒸汽压与饱和溶解度远高于平面状态的蒸汽压和溶解度, 因此在相平衡温度下, 这些微粒还未达到饱和而重新蒸发和溶解。

由此得出: ①亚稳区具有不平衡状态的特征, 是物相在理论上不能稳定存在, 而实际上却能稳定存在的区域; ②在亚稳区内, 物系不能自发产生新相, 要产生新相, 必然要越过亚稳区, 这就是过冷却的原因; ③在亚稳区内虽然不能自发产生新相, 但是当有外来杂质存在时, 或在外界能量影响下, 也有可能是在亚稳区内形成新相, 此时使亚稳区缩小。

6、晶核的形成条件、临界晶核半径 r_k 、成核位垒 (要有 ΔT)

当一熔体 (溶液) 冷却发生相转变时, 则系统由一相变成两相, 这就使体系在能量上出现两个变化, 一是系统中一部分原子 (离子) 从高自由能状态 (如液态) 转变为低自由能状态 (如晶态), 这就使系统的自由能减少 (ΔG_1); 另一状态是由于产生新相, 形成了新的界面 (如固-液界面), 这就需要做功, 从而使系统的自由能增加 (ΔG_2)。因此系统在整个相变过程中自由能的变化 (ΔG) 应为此两项的代数和:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = V\Delta G_v + A\gamma$$

式中, V 是新相的体积; ΔG_v 为单位体积中旧相和新相之间的自由能之差 $G_{\text{液}} - G_{\text{固}}$; A 为新相总表面积; γ 为新相界面能。若假设生成的新相晶胚呈球形, 则上式写作:

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

式中, r 为球形晶胚半径; n 为单位体积中半径为 r 的晶胚数。

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0$$

由上式可见, ΔG 是晶胚半径 r 和过冷度 ΔT 的函数。

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0$$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f}$$

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

从上式得出:

- (1) r_k 是新相可以长大而不消失的最小晶胚半径, r_k 值愈小, 表示新相愈易形成。
- (2) 系统要发生相变必须过冷, 而且过冷度愈大, 则 r_k 值愈小。
- (3) 晶核的界面能降低和相变热 ΔH 增加均可使 r_k 变小, 有利于新相形成。
- (4) 相应于临界半径 r_k 是系统中单位体积的自由能变化可计算如下。

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

$$\Delta G_k = \frac{4}{3}\pi r_k^3 \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} + 4\pi r_k^2 \gamma$$

上式的第二项:

$$4\pi r_k^2 \gamma$$

由此可得:

$$\Delta G_k = \frac{4}{3}\pi r_k^2 \sigma$$

要形成临界半径大小的新相，则需要对系统做功，其值等于新相界面能的 1/3。这个能量 (ΔG_k) 称为成核位垒。它是描述相变发生时所必须克服的位垒。这一数值越低，相变过程越容易进行。

系统内能形成 r_k 大小的粒子数 n_k 可用下式描述。

$$n_k = n \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right)$$

式中， n_k/n 表示半径大于和等于 r_k 大小粒子的分数。由此式可见， ΔG_k 愈小，具有临界半径 r_k 的粒子数愈多。

7、均匀成核

$$I_v = v n_i n_k$$

式中， I_v 为成核速率，指单位时间单位体积中所生成的晶核数目； v 为单个原子或分子同临界晶核碰撞的频率； n_i 为临界晶核周界上的原子或分子数。

$$v = v_0 \exp(\Delta G_m / RT)$$

式中， v_0 为跃迁频率； ΔG_m 为原子或分子跃迁新旧界面的迁移活化能。因此成核速率可以写成：

$$I_v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = P D$$

P 为受核化位垒影响的成核因子； D 为受原子扩散影响的成核因子； B 为常数。

影响成核速率的因素：核胚的数目；原子或分子加到核胚上的速率。

当母相中产生临界核胚后必须从母相中将原子或分子逐步加到核胚上，使其生长成稳定晶核。

温度低时， D 项因子抑制了 I_v 的增长；

温度高时， P 项因子抑制了 I_v 的增长；

只有在合适的过冷度下， P 因子与 D 因子的综合结果，使 I_v 有最大值。

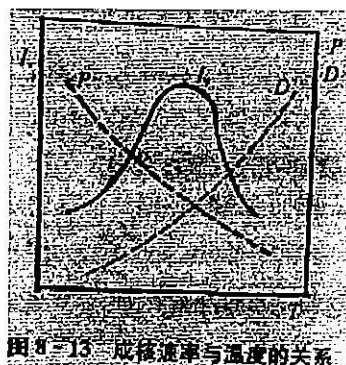


图 8-13 成核速率与温度的关系

8、非均匀成核

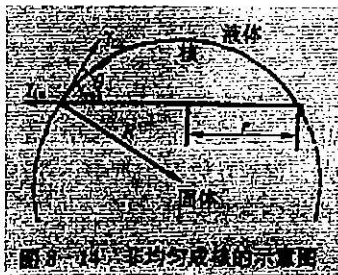


图 8-14 非均匀成核的示意图

成核基体的存在可降低成核

位垒，使非均匀成核能在较小的过冷度下进行。非均匀成核的临界位垒 ΔG_k^* ，在很大程度上取决于接触角 θ 的大小。

不均匀成核的临界半径：

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

同样将它处理，得出：

$$\Delta G_k^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \cos^3\theta$$

这时成核位垒为:

$$\Delta G_k^* = \Delta G_k - \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma$$

式中, ΔG_k^* 为非均匀成核时自由能变化 (临界成核位垒); ΔG_k 为均匀成核时自由能变化。 $f(\theta)$ 为:

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos\theta) (1 + \cos\theta)$$

非均匀成核形成速率为:

$$N = B_s \exp\left(-\frac{\Delta G_k^*}{RT}\right)$$

式中, ΔG_k^* 为非均匀成核位垒; B_s 为常数。

9、晶体生长的动力学

q 为液相质点通过相界面迁移到固相的扩散活化能; ΔG 为液体与固体自由能之差, 即析晶过程自由能的变化; $\Delta G + q$ 为质点从固相迁移到液相所需的活化能。

$$v = \nu \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

所以粒子从液相到固相的净速率为:

$$u = \frac{1}{4} \nu \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

晶体生长速率是以单位时间内晶体长大的线性长度来表示的, 因此也称为线性生长速率, 用 u 表示。

$$u = \frac{1}{4} \nu \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

因为 $\Delta G = \Delta H \Delta T / T_0$, T_0 为晶体的熔点, $\nu \exp(-q/RT)$ 为液—晶相界面迁移的频率因子, 可用 v 表示。

$$u = \frac{1}{4} v \exp\left(-\frac{\Delta H \Delta T}{RT_0}\right)$$

当过程离开平衡态很小时, 即 $T \rightarrow T_0$, $\Delta G \ll RT$, 则上式可写成:

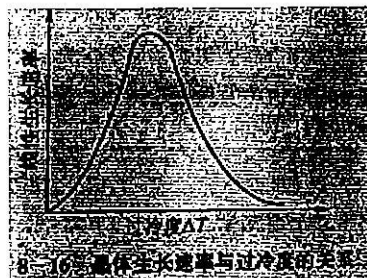
$$u \approx \frac{1}{4} v \left(1 - \frac{\Delta H \Delta T}{RT_0}\right)$$

也就是说, 此时晶体生长速率与过冷度 ΔT 呈线性关系。

当过程离开平衡态很远, 即 $T \ll T_0$ 时, 则 $\Delta G \gg RT$, 可以写成 $u \approx Bv(1-0) \approx Bv$, 即此时生长速率达到了极限值, 约为 10^{-5} cm/s 。

生长速率与过冷度的关系图, 如右图所示, 在熔点时, 生长速率为零, 开始时它随过冷度增加而增加, 由于进一步过冷, 黏度增加, 使相界面迁移的频率因子 v 下降, 故导致生长速率下降。 $u-\Delta T$ 曲线所以出现峰值是由于在高

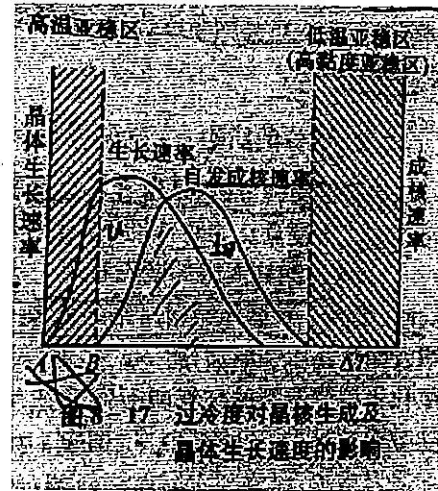
出现



温阶段主要由液相变成晶相的速度控制,增大过冷度,对该过程有利,故生长速率增加;在低温阶段,过程主要通过相界面的扩散控制,低温对扩散不利,生长速率减慢。

10、析晶过程

图中右侧为低温亚稳区,在此区域内,由于速率太低,粘度太大,以致质点难以移动而无法成核与生长。在此区域内不能析晶而只能形成过冷液体——玻璃体。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,控制在成核速率较大处析晶,往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶;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。如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠,则无析晶区,该熔体易形成玻璃而不易析晶。



11、分相现象、分相的概念及判断

玻璃分相的概念: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),并相互共存的现象称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。

判断:

Z/r 离子的离子势 Z/r

① $Z/r > 1.40$ 时,系统的液相区中会出现一个圆顶形的大混溶区域(Mg Ca Sr);

② Z/r 在 1.40 和 1.00 之间,液相线便呈倒 S 形,这是系统中发生亚稳分相的特征(Ba Li Na);

③ $Z/r < 1.00$ 时,系统不会发生分相(K Rb Cs)。

12、玻璃析晶热处理分析

熔体形成玻璃正是由于过冷熔体中晶核形成最大速率所对应的温度低于晶体生长最大速率所对应的温度所致。当熔体冷却到生长速率最大处,成核速率很小;当温度降到最大成核速率时,生长速率又很小。因此,两曲线重叠区愈小,愈易形成玻璃,反之,重叠区愈大,则容易析晶而难于玻璃化。由此可见,要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃,只有采取增加冷却速度以迅速越过析晶区的方法,使熔体来不及析晶而玻璃化。

第九章 材料的烧结

考点:

一般来说,晶界是杂质富集之地。

- 1、烧结的概念、定义
- 2、烧结与烧成、烧结与熔融、烧结与固相反应
- 3、烧结的推动力(过剩的表面能 ΔG)
- 4、烧结的模型
- 5、固态烧结的类型、特点、公式。在扩散传质中质点由什么地方向什么地方扩散?
- 6、液态烧结的类型、特点、公式
- 7、液态烧结与固态烧结的异同点
- 8、晶粒生长的概念、公式、计算: $D^2 - D_0^2 = kt$
晶粒生长与再结晶是在烧结的中、后期进行的
晶粒生长不是小晶粒之间的相互粘结,而是晶界移动的结果
- 9、二次再结晶的概念、晶粒生长与二次再结晶的区别
- 10、造成二次再结晶的原因以及防止二次再结晶的方法
- 11、在有杂质(或烧结添加剂存在下)的晶粒生长: $G^3 - G_0^3 = kt$
- 12、在晶粒的正常生长过程中,晶粒的极限尺寸;并分析烧结过程中的晶粒大小。

知识点:

- 1、烧结的概念、定义

由于固态分子的相互吸引,通过加热,使粉末体产生颗粒粘结,经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程称为烧结。

- 2、烧结与烧成、烧结与熔融、烧结与固相反应

(一) 烧结与烧成

烧成包括多种物理与化学变化,而烧结仅仅指粉料体经加热而致密化的简单物理过程,烧结仅仅是烧成过程中的一个重要部分。

(二) 烧结与熔融烧结

烧结是在远低于固态物质的熔融温度下进行的。烧结和熔融这两个过程都是由原子热振动而引起的,但熔融是全部组元都转变为液相,而烧结是至少有一个组元是处于固态的。

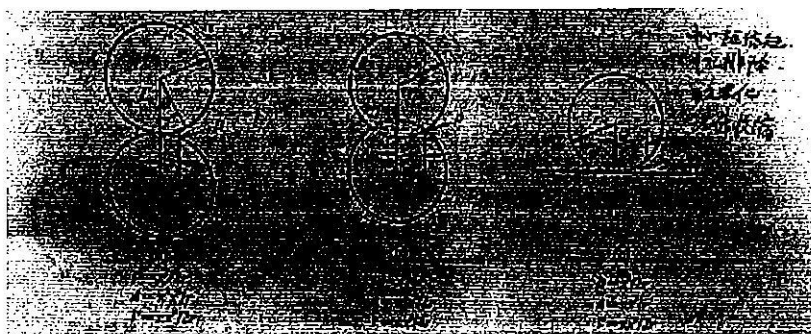
(三) 烧结与固相反应

这两个过程均在低于材料熔点或熔融温度下进行的,并且在过程的自始至终都至少一相是固态,两个过程的不同之处是固相反应必须至少有两个组元参加(如A和B),并发生化学反应,最生成化合物AB,AB的结构与性能不同于A和B,而烧结可以只有单组元,或者两组元参加,但两组元之间并不发生化学反应,仅仅是在表面能驱动下,有粉末体变成致密体。

- 3、烧结的推动力(过剩的表面能 ΔG)

粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能,这就是烧结的推动力。

- 4、烧结的模型



描述烧结的程度或速率一般用颈部生长率 x/r 和烧结收缩率 $\Delta L/L_0$ 来表示, 因实际测量 x/r 比较困难, 故常用烧结收缩率 $\Delta L/L_0$ 来表示。对于模型 (a) 虽然存在颈部生长率 x/r , 但烧结收缩率 $\Delta L/L_0=0$; 对于模型 (b), 烧结时两球靠近, 中心距离缩短, 设两球中心之间缩短的距离为 ΔL , 如图所示。则:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{2r - (r + \rho) \cos \varphi}{2r}$$



式中的 L_0 为两球初始时的中心距离 ($2r$), 烧结初期 φ 很小, $\cos \varphi \approx 1$ 。则上式变为:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{r - \rho}{r}$$

式中的负号表示 $\Delta L/L_0$ 是一个收缩过程, 所以上式可写成:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{\rho}{r}$$

5、烧结的影响因素

①原始粉料的粒度, 防止二次再结晶, 起始粒径细而均匀。

②外加剂的作用

在固相烧结中, 少量外加剂可与主晶相形成固溶体促进缺陷增加; 在液相烧结中, 外加剂能改变液相的性质 (如黏度、组成等), 因而都能起促进烧结的作用。

③烧结温度和保温时间

④盐类的选择及其煅烧条件

⑤气氛的影响

⑥成型的影响

注: 最容易控制的影响因素是烧结温度、保温时间、气氛。

6、固相烧结

(一) 蒸发-凝聚传质

产生原因: 不同部位的蒸汽压差

烧结模型是 (a)

球形颗粒接触面积颈部生长速率关系式:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3\gamma V_m}{2R^2 T} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)$$

此方程得出了颈部半径 x 和影响生长速率的其他变量 (r , p_0 , t) 之间的相互关系。

在烧结初期, 接触颈部的生长 x/r 随时间 t 的 $1/3$ 次方而变化。蒸发-凝聚传质的烧结, 颈部增长只在开始时比较显著, 随着烧结的进行, 颈部增长很快就停止了。因此这类传质过程用增加烧结时间不能达到促进烧结的效果。从工艺控制角度考虑, 两个重要的变量是原料起始粒度 r 和烧结温度 T 。粉末的起始粒度愈小, 烧结速率愈大。由于饱和蒸汽压 p_0 随温度而呈指数增加, 因而提高温度对烧结有利。

特点: ①烧结时颈部区域扩大, 球的形状改变为椭圆, 气孔形状改变, 但是球与球之间的中心距不变, 也就是说在这种传质过程中, 坯体不发生收缩。

②气孔形状的变化对坯体一些宏观性质有可观的影响, 但不影响坯体密度。

③气相传质过程要求把物质加热到可以产生足够蒸汽压的温度。

(二) 扩散传质 (扩散首先从空位浓度最大的部位 (颈部表面) 向空位浓度最低的部位 (颗粒接触点) 进行, 其次是颈部向内部扩散。

原因: 不同部位的空位浓度差。

特点：扩散传质是大多数固体材料烧结传质的主要方式。

①烧结初期：表面扩散的作用较显著。

颈部生长率：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{160KD^2}{RT} \right)^{1/3} \cdot \tau^{-1/3} \cdot P^{2/3}$$

$$\frac{x}{r} = K_G^{-1/3} \cdot \tau^{2/3} \cdot P^{2/3}$$

烧结收缩率：

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{160KD^2}{RT} \right)^{1/3} \cdot \tau^{-1/3} \cdot P^{2/3}$$

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K_G^{-1/3} \cdot \tau^{2/3} \cdot P^{2/3}$$

以上两个公式是扩散传质初期动力学公式。

从工艺角度考虑，在烧结时需要控制的主要变量有：

(i)烧结时间：以扩散传质为主要传质手段的烧结，用延长烧结时间来达到坯体致密化的目的是不妥当的。

(ii)原料的起始粒度：在扩散传质的烧结过程中，起始粒度的控制是相当重要的。

(iii)温度对烧结过程有决定性的作用：提高温度必然加快烧结的进行。

②烧结中期

烧结进入中期，颗粒开始黏结，颈部扩大，气孔由不规则形状逐渐变成由三个颗粒包围的圆柱形管道，气孔相互连通。晶界开始移动，晶粒正常生长。这一阶段以晶界和晶格扩散为主。坯体气孔率降低为 5% 左右，收缩率达 80%~90%。

科布尔根据十四面体模型确定了烧结中期坯体气孔率 P_v 随时间 t 变化的关系式：

$$P_v = \frac{10\pi D^2 Q \gamma}{K T L^3} (G_1 - D)$$

③烧结后期

烧结进入后期，气孔已完全孤立，气孔位于四个晶粒包围的顶点，晶粒已明显长大，坯体收缩率达 90%~100%。根据此模型科布尔导出了烧结后期坯体气孔率 (P_v) 为：

$$P_v = \frac{6\pi D^2 Q \gamma}{\sqrt{2} K T L^3}$$

7、液态烧结与固态烧结的异同点

相同点：烧结推动力都是表面能；烧结过程也是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同点：由于流动传质的速度比扩散快，因而液相烧结的致密化速率高，可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。液相烧结过程的速率与液相的数量、液相的性质，液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切的关系。

8、液相烧结的类型、特点

液相	固相	液相量
I	$\Delta C > 0, C = 0$	
II	$\Delta C < 0, C = 0$	

注: ΔC —固液相浓度差; C —固相在液相中的溶解度。

Kingery 液相烧结模型, 在液相量较少时, 溶解—沉淀传质过程发生在晶粒接触界面处溶解, 通过液相传递扩散到球形颗粒自由表上沉积。

LSW 模型, 当坯体内有大量液相而且晶粒大小不等时, 由于晶粒间曲率差导致小晶粒溶解, 通过液相传质到大晶粒上沉积。

溶解—沉淀传质:

产生条件: 有显著数量的液相; 固相在液相内有显著的可溶性; 液体润湿固相。

特点: 在颗粒的接触点溶解, 到平面上沉积, 传质的同时又是晶粒的生长过程。

8、各种传质产生的原因、条件、特点

传质方式	产生原因	产生条件	特点	控制因素
原因	压力差	浓度梯度	压力差	浓度差
条件	$\Delta p > 1 \sim 10 \text{ Pa}$ $\Delta p < 10 \text{ atm}$	$\Delta C > 10^{-3} \text{ mol/L}$ $\Delta C < 10^{-3} \text{ mol/L}$	液体润湿固相	液体润湿固相
特点	液体润湿固相	$\Delta L/L = 0$	液体润湿固相	液体润湿固相
公式	$r/r_0 = K \exp(-\frac{\Delta L}{L})$ $\Delta L/L = 0$	$r/r_0 = K \exp(-\frac{\Delta L}{L})$ $\Delta L/L = 0$	液体润湿固相	液体润湿固相
工艺控制	温度、粒度	温度、粒度	温度、粒度	温度、粒度

9、晶粒生长

定义: 晶粒生长时无应变的材料在热处理时, 平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下, 连续增大的过程。

特点: 在坯体内晶粒尺寸均匀的生长; 晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处。

晶粒生长取决于晶界移动的速率。

$$v = \frac{RT}{4\pi\gamma} \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \left(\frac{2\gamma}{r_1}\right)$$

晶粒生长速率随温度成指数规律增加, 因此晶界移动的速率是与晶界曲率以及系统的温度有关, 温度升高和曲率半径愈小, 晶界向其曲率中心移动的速率愈快。

晶界移动速率与弯曲晶界的半径成反比, 因而晶粒长大的平均速度与晶粒的直径成反比。

晶粒长大的定律为: $D^2 - D_0^2 = kt$

晶粒生长后期 $D \gg D_0$, $D = kt^{1/2}$, $\lg D$ 对 $\lg t$ 作图, 实验表明, 斜率在 $1/2 \sim 1/3$, 原因是晶界移动时遇到杂质或气孔而限制了晶粒的生长。

晶粒生长与再结晶是在烧结的中、后期进行的。

晶粒生长不是小晶粒之间的相互粘结, 而是晶界移动的结果。

晶粒生长的推动力: 基质塑性变形所增加的能量。

10、二次再结晶

定义：二次再结晶是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大的过程。

原因：原料粒度不均匀；烧结温度偏高；烧结速率太快；其他还有坯体成型压力不均匀或者局部有液相。

特点：个别晶粒异常生长；晶粒尺寸分布发生变化；气孔被包裹到晶粒内；晶界上应力；二次再结晶的产生还与原料颗粒尺寸有关。

当采用晶界迁移抑制剂时，晶粒生长公式应写成以下形式：

$$G^3 - G_0^3 = kt$$

防止二次再结晶的措施：控制烧结温度、烧结时间；控制原料粒径的均匀性；引入适当的添加剂，它能抑制晶界迁移，有效的加速气体的排除。

11、在晶粒的正常生长过程中，晶粒的极限尺寸；并分析烧结过程中的晶粒大小。

在晶粒正常生长过程中，由于夹杂物对晶界移动的牵制而使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。采纳（Zener）曾对极限晶粒直径 D_1 作了粗略的估计。 D_1 含义是晶粒正常生长时的极限尺寸， D_1 由下式决定：

$$D_1 = d/f$$

式中， d 是夹杂物或气孔的平均直径； f 是夹杂物或气体的体积分数。 D_1 在烧结过程中随 d 和 f 的改变而变化：当 f 愈大时则 D_1 愈小，当 f 一定时， d 愈大则晶界移动时与夹杂物相遇的机会愈小，于是晶粒长大而形成的平均晶粒尺寸就愈大。烧结初期，坯体内有许多小而数量多的气孔，因而 f 相当大，此时晶粒的起始尺寸 D_0 总大于 D_1 ，这时晶粒不会长大。随着烧结的进行，小气孔不断沿晶界聚集或排除， d 由小增大， f 由大变小， D_1 也随之增大，当 $D_1 > D_0$ 时，晶粒开始均匀生长。烧结后期，一般可以假定气孔的尺寸为晶粒初期平均尺寸的 $1/10$ ， $f = d/D_1 = d/10d = 0.1$ 。这就表示烧结达到气孔的体积分数为 10% 时，晶粒长大就停止了。这也是普通烧结中坯体终点密度低于理论密度的原因。